А. Д. ПОМОГАЙЛО, И. Е. УФЛЯНД

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ



МОСКВА «ХИМИЯ» 1991

УДК 541.49+541.64

Макромолекулярные металлохелаты/*А. Д. Помогайло, И. Е. Уфлянд*.— М.: Химия, 1991. 304 с.— ISBN 5—7245—0500—2.

Монография (не имеющая аналогов в мировой научной литературе) посвящена основным достижениям и проблемам химии макромолекулярных металлохелатов. Рассмотрены методы получения, типы, свойства, строение хелатирующих полилигандов и макромолекулярных металлохелатов. Особое внимание уделено металлохелатам с биополимерными лигандами, влиянию природы металла и полимерной цепи на состав и структуру образующихся комплексов, описаны технологические аспекты получения полимерных металлохелатов.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области полимерной и координационной химии, катализа, бионеорганической химии.

Табл. 61. Ил. 112. Библиограф.: 967 назв.

П $\frac{1706000000-006}{050(01)-91}$ 6—91

ISBN 5—7245—0500—2

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы на стыке химии комплексных соединений и химии высокомолекулярных соединений развилось новое направление — химия макромолекулярных металлохелатов. И хотя сами металлокомплексы с макромолекулярными хелатирующими лигандами начали исследоваться сравнительно недавно, уже достигнуты значительные успехи в их практическом использовании для концентрирования, разделения и анализа растворов металлов.

Необходимость ускоренного развития данного направления подтверждается быстрым увеличением числа публикаций, посвященных изучению природных и синтетических макромолекулярных металлохелатов и применению их при легировании полимеров, создании новых материалов и лекарственных средств.

Обобщение этих работ в предлагаемой вниманию читателей книге своевременно и необходимо для специалистов, работающих в области химии полимеров, координационной химии, катализа и других смежных областей. В ней сравнительно подробно рассмотрены вопросы классификации, типы, свойства и строение хелатирующих полилигандов и макромолекулярных металлохелатов. Полимерная специфика их проявляется в особенностях строения, во влиянии макроцепи на превращения в хелатных узлах, на их устойчивость.

Кроме сведений о синтетических полимерах, включающих различным образом сконструированные хелатирующие центры (методами полимераналогичных превращений, полимеризации, сополимеризации или поликонденсации функцию — несущих мономеров) в книгу включены основные сведения о хелатных комплексах металлов с биомакролигандами, неорганическими и смешанными полимерами. Читатель впервые найдет здесь обсуждение с единых позиций реакций хелатообразования со столь разными макролигандами.

Особый интерес представляют систематизированные в монографии данные по применению макромолекулярных хелатов как для создания полимерных материалов с особыми свойствами, так и в качестве катализаторов различных процессов. Разумеется, в одной монографии все эти вопросы могут быть освещены лишь в самом общем виде. Эта книга, несомненно, окажется полезной как научным, так и инженерно-техническим работникам и поможет им ознакомиться с современным состоянием и проблемами этой увлекательной области химической науки.

Академик АН УССР *К. Б. Яцимирский*

Киев, июнь 1990 г.

ОТ АВТОРОВ

Проблемы химии макромолекулярных металлохелатов (ММХ) в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей. Это объясняется, прежде всего, практической значимостью таких соединений, которые нашли широкое применение в самых различных областях науки и техники. Жесткая фиксация ионов металлов полимерными лигандами методом хелатообразования приводит к улучшению многих свойств полимерных материалов и возникновению новых важных свойств.

Однако обширные сведения о ММХ до настоящего времени не обобщены и не систематизированы, многие теоретические вопросы химии ММХ все еще остаются недостаточно разработанными. Все это обусловливает необходимость обобщения достижений в этой области, что является целью настоящей монографии. Книга включает все вопросы, относящиеся к химии ММХ, такие как классификация, номенклатура, методы получения, строение и практическое применение ММХ.

В книгу включены результаты исследований авторов и их коллег. Мы благодарны многочисленным советским и зарубежным коллегам, которые укрепили нашу уверенность в необходимости написания этой книги: *К. Б. Яцимирскому, С. Л. Давыдовой, В. Д. Копыловой, Э. Ф. Вайнштейну, А. Д. Гарновскому, А. П. Филиппову* (СССР), *М. Канеко, Е. Тсухида, Т. Шоно, К. Такемото, Х. Егава, И. Куримура, Т. Такешита, С. Кондо* (Япония), *А. Винстон, Д. С. Некерс, Г. Р. Ньюкам, И. Окамото, Дж. Шитс, Ч. Карраер, Ч. Питтмен, Дж. Смид* (США), *А. Варшавский* (Израиль), *Д. С. Шеррингтон* (Великобритания), *Ф. Тисси* (Бельгия), *Р. Барбусси, Дж. Брака, Ф. А. Боттино, Б. Писписа* (Италия), *Г. Манеке* (Западный Берлин), *Ф. Гремейн, А. Дератани, М. Морселлет* (Франция), *Д. Верль, В. Саводни, К. Гекелер* (ФРГ), *Ф. Швец, Е. Калалова* (ЧСФР), *П. Пит, Г. Чалла* (Голландия), *К. Моберг* (Швеция), *Б. П. Сюзар* (Индия), *Дж. Фонт* (Испания), *К. И. Симионеску* (Румыния).

Вполне возможно, что многие исследователи впервые встретятся на этих страницах и поймут, что работают над общими вопросами хелатообразования металлов с полимерными лигандами.

Авторы надеются, что книга окажется полезной для специалистов самого широкого профиля и будет способствовать более быстрому развитию этой важнейшей области науки.

ААм — акриламид
АИБН — азобисизобутиронитрил
АК — акриловая кислота
АН — акрилонитрил
БД — бутадиен
ВИА — 1-винилимидазол
2-ВП — 2-винилпиридин
4-ВП — 4-винилпиридин
ВПр — винилпирролидон
ВХ — винилиденхлорид
ГЛ — сополимер глицидилметакрилата и этилендиметакрилата
Гли — глицин
ДВБ — дивинилбензол
ДИОФ — 2,3-О-изопропилиден-2,3-диокси-1,4-бис (дифенилфосфино)бутан
ДМСО — диметилсульфоксид
ДМФА — диметилформамид
$ДН_2$ — диметилглиоксим
ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота
ДФПГ — дифенилпикрилгидразид
ДЦК — дициклогексилкарбодиимид
КП4ВП — кватернизованный поли-4-винилпиридин
КЧ — координационное число
ЛПЭНП — линейный полиэтилен низкой плотности
МБА — N,N′-метиленбисакриламид
ММА — метилметакрилат
ММХ — макромолекулярные металлохелаты
М-Пр — металлопорфирин
МХМ — металлохелатные мономеры
$МХ_n$ — соединение металла
М-Фт — металлофталоцианин
НМХ — низкомолекулярные металлохелаты
ПАА — полиаллиламин
ПААм — полиакриламид
ПАК — полиакриловая кислота
ПАН — полиакрилонитрил
ПВА — поливиниламин
ПВИА — поливинилимидазол
П2ВП — поли-2-винилпиридин
П4ВП — поли-4-винилпиридин
ПВПр — поливинилпирролидон
ПВС — поливиниловый спирт
ПВХ — поливинилхлорид
ПЛ — поли-*L*-лизин

ПМА — полиметакроилацетон
ПМАК — полиметакриловая кислота
ПМВК — полиметилвинилкетон
ПММА — полиметилметакрилат
ПП — полипропилен
-пр- — привитый
ПС — полистирол
ПСАА — полисалицилоилакриламид
ПТФЭ — политетрафторэтилен
ПХМС — полихлорметилстирол
ПХЭ — полимерный хелатный эффект
ПЭ — полиэтилен
ПЭИ — полиэтиленимин
РНК — рибонуклеиновая кислота
сален — N,N′-бис(салицилальдегид)этилендиамин
-со- — сополимер
СП — степень полимеризации
ССДВБ — сополимер стирола и дивинилбензола
Ст — стирол
ТГФ — тетрагидрофуран
TPy — 2,2′,2″-трипиридил
ХМЛ — хелатирующие макролиганды
ХМСС — хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола
ХМСт — хлорметилстирол
ХЭ — хелатный эффект
Цл — целлюлоза
ЭДТА — этилендиаминтетраацетат
acacH — ацетилацетон
Dipy — 2,2′-дипиридил
dien — диэтилентриамин
en — этилендиамин
Phen — 1,10-фенантролин
pn — 1,2-пропилендиамин
Py — пиридин
trien — триэтилентетрамин
tripn — триэтиленпентамин
θ — степень координации

ВВЕДЕНИЕ

Макромолекулярные металлохелаты — это высокомолекулярные соединения, содержащие металлохелатные циклы. Характерным признаком, позволяющим достаточно надежно идентифицировать этот класс химических соединений, является наличие полимерной цепи и металлохелатных циклов. Благодаря полимерной цепи ММХ во многих случаях ведут себя как обыкновенные высокомолекулярные соединения; с наличием металла в полимерной цепи связаны многие свойства ММХ, характерные для данного иона металла. Однако такое сочетание привносит и свои специфические особенности, такие как биоцидная и каталитическая активность и т. д.

Начало исследований в области ММХ приходится на период второй мировой войны и определялось, в первую очередь, задачами практического характера. Так, в эти годы по заказу военно-воздушных сил США была развернута программа поиска полимеров, устойчивых до 600 °С [1]. Это, конечно же, способствовало развитию исследований в области ММХ, хотя решение этой задачи так и не было тогда найдено. Первые публикации по результатам работы в рамках этой программы появились в конце 50-х — начале 60-х годов [2, 3]. Примерно на этот же период приходится начало исследований в области хелатообразующих смол и комплексов металлов на их основе, что было связано с решением ряда задач аналитического плана (концентрирование и разделение металлов) [4]. Надо отметить, что и в дальнейшем периоды интенсивных исследований химии ММХ определялись запросами тех или иных отраслей промышленности. Так, начало 70-х годов ознаменовалось резким увеличением исследований каталитических свойств ММХ в самых разнообразных химических реакциях [5, 6]. В начале 80-х годов начались обширные исследования фотохимических реакций и аккумулирования солнечной энергии с участием ММХ [7].

К настоящему времени благодаря усилиям специалистов самых разных направлений (полимерная химия, координационная, бионеорганическая, аналитическая, фотохимия, катализ и т. д.) в этой области химии достигнуты значительные успехи. Так, синтезировано сравнительно большое число ММХ, содержащих практически любые металлы Периодической системы, получены количественные характеристики процессов хелатообразования с участием полимерных лигандов, выявлены основные структурные особенности их строения ММХ служат удобными объектами для исследования ряда теоретических вопросов многих разделов химии: реакционной способности макромолекул, стереохимии координационных соединений, конкурентной координации, избирательности аналитических реагентов, создания полифункциональных катализаторов и т. д. Кроме того, эти соеди-

нения можно рассматривать в качестве моделей веществ, участвующих в некоторых биохимических процессах.

Сейчас уже трудно представить область практической деятельности человека, где бы не использовались ММХ. Их применяют в медицине и фармакологии — введение в организм необходимых металлов (например, железа при железодефицитной анемии), а также выведение из организма вредных металлов, в частности радиоактивных; в атомной промышленности и гидрометаллургии — концентрирование и разделение редких металлов и радиоактивных изотопов; в химической промышленности и катализе — создание высокоэффективных иммобилизованных катализаторов и т. д.

Несмотря на то, что специализированных симпозиумов и конференций по химии ММХ не проводилось, эти вопросы довольно часто рассматриваются на конференциях, посвященных самым различным областям химии. Следует также отметить, что отдельные разделы химии ММХ в большей или меньшей степени обобщены в ряде монографий и обзорных статей. В частности, рассмотрены комплексы металлов на основе хелатообразующих смол [8—12], катализ с участием ММХ [5, 6, 13—17], полимеризация металлохелатных мономеров как способ получения ММХ [18, 19], использование ММХ в гидрометаллургии [20, 21], строение ММХ [5, 15, 22—27], координационные полимеры [28—34].

Цель этой книги — рассмотреть типы, методы получения и структуру хелатирующих макролигандов, классификацию, синтез и строение ММХ, особенности хелатообразования с участием полимерных лигандов и, наконец, области применения таких соединений. К сожалению, длительное время под ММХ понимали только металлохелаты на основе синтетических полимеров. Однако в соответствии с определением к ММХ относятся комплексы металлов с биополимерными лигандами, поскольку большинство из них (ДНК, РНК, биополимеры плазмы крови, ферменты и т. д.) являются металлохелатными высокомолекулярными соединениями. Это определяет большое значение ММХ в жизнедеятельности организмов, поскольку металлы, например, участвуют в связывании нуклеиновых кислот с протеинами. Последнее оказывает существенное влияние на их устойчивость к денатурации, на протекание белкового синтеза и на сохранение наследственной информации. В связи с этим были проведены обширные исследования по изучению комплексообразования металлов с биополимерными лигандами и созданию их синтетических моделей.

Сравнительно недавно началось исследование металлохелатов на основе неорганических носителей, которое развивалось в двух направлениях: модификация минеральных носителей с целью создания на их поверхности хелатирующих фрагментов, а затем и получение металлохелатов, и синтез хелатирующих макролигандов на основе смешанных носителей. Однако в этой области химии ММХ достигнуты только первые успехи.

Разумеется, что в одной монографии осветить все эти вопросы очень трудно, число только оригинальных публикаций по химии ММХ достигает нескольких тысяч. Поэтому мы ввели одно ограничение, которое сводится к следующему. Известно [35], что ММХ делятся на два принципиально отличных класса. Первый из них содержит металл в основной цепи, в этом случае удаление металла приводит к разрушению полимерной цепи. Такие соединения получили название координационных полимеров, они достаточно подробно освещены в литературе [28—34] и поэтому здесь не рассматриваются. Второй класс ММХ, которому собственно и посвящена настоящая книга, содержит металл в боковой цепи, в этом случае он сравнительно легко удаляется или заменяется другим без разрушения основной цепи макромолекулы.

Термин «макромолекулярные металлохелаты» возник на стыке химии низкомолекулярных металлохелатов и полимеров, поэтому часто специалисты одной области недостаточно знакомы с методами и терминами, используемыми в смежной области. В связи с этим мы полагали целесообразным ввести главу, посвященную основам химии низкомолекулярных металлохелатов, которая в большей степени предназначена для исследователей в области химии высокомолекулярных соединений и служит основой для рассмотрения особенностей свойств и строения ММХ. Кроме того, в гл. 2 при обсуждении хелатирующих лигандов значительное внимание уделено вопросам поведения полимеров в растворе и твердой фазе, что должно помочь специалистам в области координационной химии познакомиться со специальными терминами химии полимеров.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

Металлохелатами называются комплексные соединения, отличительными признаками которых являются наличие одного или нескольких металлоциклов и повышенная устойчивость по сравнению с нехелатными аналогами. Такие комплексы образуются лигандами, содержащими два и более донорных центров, которые по стерическим возможностям способны координировать один ион металла. В качестве примера можно привести этилендиамин (en), который содержит два донорных атома азота и выступает как бидентатный* лиганд по отношению ко многим металлам. Это поведение en было обнаружено в 1893 г. Вернером в комплексе [Pt(en)$_2$] Cl_2 (1.1), где атомы азота каждой молекулы en занимают две позиции в координационной сфере атома платины и окружение его подобно комплексу [Pt(NH_3)$_4$]Cl_2 (1.2). В обоих случаях координационное число (КЧ)** платины равно четырем.

$[(NH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}NH_2)_2Pt]Cl_2$ (1.1) $[(H_3N)_4Pt]Cl_2$ (1.2)

При взаимодействии хлорида платины (II) с en образуется гетерокольцо, содержащее ион металла. Этот процесс замыкания металлоцикла получил название хелатообразования, а лиганды, подобные en, стали называть хелатирующими лигандами. Слово «хелат» было впервые предложено в 1920 г. Морганом и Дрю и происходит от греческого слова χηλη — клешня рака. Хелатообразование изменяет (часто значительно) химические и физические свойства исходных реагентов и играет большую роль как в химии, так и в биологии.

Кроме нейтральных молекул, подобных en, многие хелатирующие лиганды функционируют путем отрыва одного или более протонов для получения анионов, которые затем координируются с атомом металла. Например, глицин отдает свой протон карбоксильной группы и образует металлохелат (1.3) за счет азотного и одного из кислородных атомов. Другим, хорошо известным хелатирующим лигандом является щавелевая кислота. Она мо-

* Дентатностью называют число координационных мест, которое занимает данный лиганд у центрального атома (от лат. dentatus имеющий зубы, зубчатый).

** Число донорных атомов, находящихся в непосредственном контакте с центральным атомом (ионом) металла.

жет отдавать два протона и затем координироваться как бидентатный оксалат-ион (1.4).

(1.3) (1.4)

В хелатирующих лигандах в качестве доноров выступают элементы главных подгрупп пятой (N, P, As, Sb) и шестой (O, S, Se, Te) групп Периодической системы. Донорные атомы входят в состав кислотных или основных групп хелатирующих лигандов. Кислотные группы содержат протон и взаимодействуют с ионом металла после его отщепления. Наиболее типичными кислотными группами являются карбоксильная (—COOH), сульфонильная (—SO_3H), фосфатная [—OPO $(OH)_2$], енольная или фенольная (—OH), оксимная (=N—OH), тиольная или тиофенольная (—SH) и т. д. К основным относятся группы, которые содержат атом со свободной электронной парой и способны координировать ион металла. Важнейшие из них аминогруппа (—NH_2), иминогруппа (=NH), третичный ациклический или гетероциклический азот (—N=), карбонильная (=O), эфирная (—O—), оксимная (=N—OH), спиртовая (—OH), тиоэфирная (—S—), замещенная фосфинная (—PR_2), замещенная арсинная (—AsR_2) и т. д.

1.1. ИСТОРИЯ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

Впервые металлохелат был получен в 1885 г. известным химиком-органиком Ильинским по реакции железного купороса с α-нитрозо-β-нафтолом. Однако описать строение этого соединения он не смог, поэтому с полным основанием можно вести отсчет истории низкомолекулярных металлохелатов (НМХ) с классической работы Вернера, опубликованной в 1893 г. В этой работе он сообщил о структуре этилендиаминового комплекса платины (1.1), обратив внимание на то, что все четыре связи платины являются копланарными, т. е. металл имеет плоско-квадратную координацию. В той же работе Вернер обсудил структуру соединения $[Co(en)_2Cl_2]Cl$, которое Иоргенсен (1890 г.) получил в двух изомерных формах. Вернер полагал, что эти изомеры были *цис*- и *транс*-формами октаэдрической конфигурации комплекса, т. е. он считал en хелатирующим лигандом.

Щавелевая кислота была, вероятно, следующим соединением после en, использованным в качестве хелатирующего лиганда. Вернер и Вилнос (1899 г.) описали соединение $[Co(en)_2C_2O_4]Cl$, которое они получили обработкой *цис*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ оксалатом натрия. Они полагали, что оксалатная группа занимает два *цис*-положения, ранее занятых атомами хлора.

В 1901 г. Вернер описал соединение нового типа, которое было получено обработкой калийтетрахлорплатината (II) ацетилацетоном (acacH). Результатом замещения четырех ионов хлора во внутренней координационной сфере комплекса двумя асас-ионами был комплекс, не несущий электрического заряда. В этом соединении ацетилацетон находится в енольной форме, поэтому можно полагать, что хелатообразование стабилизирует енольную форму хелатирующего лиганда. Вернер предложил формулу этого металлохелата (1.5), в котором связал платину с каждым асас-ионом одной главной и одной побочной валентностями:

(1.5)

Несколько лет спустя Лей (1904 г.) и Бруни и Форнара (1904 г.) изучили соединение, образующееся при взаимодействии иона меди с глицином. Для него они предложили структуру (1.3), в которой четыре молекулы воды гидратированного иона меди замещены двумя глицинат-ионами с образованием нейтрального комплекса. Такому типу соединений Лей дал название «внутренняя комплексная соль».

Затем последовали работы Чугаева по диоксиматным комплексам (1906 г.), наиболее типичным представителем которых является бисдиметилглиоксимат никеля — соединение, нашедшее широкое применение в аналитической химии.

В дальнейшем число молекул, способных к хелатообразованию, росло так быстро, что в настоящее время нет возможности описать все полученные соединения. Поэтому только наиболее интересные примеры будут приведены в последующих разделах.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

Среди НМХ можно выделить пять типов соединений: молекулярные металлохелаты, внутрикомплексные соединения, макроциклические комплексы, металлохелаты с π-связями и полиядерные металлохелаты.

К молекулярным металлохелатам относятся комплексные соединения, в которых ион металла связан с донорными атомами хелатирующего лиганда только координационными связями. Такие комплексы образуются с участием лигандов с заведомым металлоциклообразующим расположением донорных центров или конформационно-нежестких лигандов, имеющих два и более донорных центра. Наиболее детально изученными молекулярными металлохелатами являются комплексы металлов с en, 2,2′-дипиридилом (Dipy), 1,10-фенантролином (Phen) и т. д. При-

меры подобных металлохелатов подробно описаны в литературе [36—39].

Под внутрикомплексными соединениями понимаются металлохелаты, в которых по крайней мере один лиганд связан с ионом металла как ионной, так и координационной связями. Такие соединения могут быть нейтральными, катионными или анионными, а также содержать помимо хелатирующих монофункциональные лиганды. Число внутрикомплексных соединений, известных к настоящему времени, очень велико, поэтому мы укажем наиболее распространенные. Так, детально исследованы внутрикомплексные соединения с β-дикетонами [40, 41], комплексонами [42—44], аминокислотами [45—48], *о*-гидроксиазометинами и енаминокетонами [49—52], гидразонами [53], 8-гидроксихинолином [54], формазанами [55—57] и т. д.

Макроциклические комплексы образуют преимущественно хелатирующие лиганды, донорные центры которых обеспечивают связывание иона металла с образованием нескольких металлоциклов. Классическими лигандами для получения макроциклических комплексов являются порфирины [58—61], фталоцианины [59] и родственные им лигандные системы [61]. Усиленно изучаются макроциклические комплексы, образованные циклическими полиэфирами, их азотистыми, фосфорными, сернистыми аналогами [62—64].

Металлохелаты с π-связями образуются би- и полидентатными лигандами, содержащими два ненасыщенных фрагмента типа C═C, C═X (X═N, P, As, O, S), C≡X (X═C, N) либо указанный фрагмент и функциональную группу [65, 66]. К первым из них относятся, например, бисэтиленовые производные металлов (1.6), а ко вторым — пиридинэтиленовые комплексы (1.7):

MX_n (1.6)

X_nM (1.7)

Полиядерные металлохелаты содержат два и более ионов металлов, причем по крайней мере один должен входить в состав металлоцикла. Такие комплексы детально обсуждены в работах [67—69].

1.3. КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И СТЕРЕОХИМИЯ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

В НМХ встречаются самые разные КЧ, однако наиболее часто КЧ равно 4 и 6. Соединения с КЧ 4 имеют в пространстве тетраэдрическую (симметрия T_d) или плоскоквадратную (планарную) конфигурацию (D_{4h}). Тетраэдрическая конфигурация обычна для координационных соединений непереходных элементов, устойчи-

вость которых может быть частично объяснена использованием ковалентных sp^3-гибридных орбиталей атома металла. Кроме того, при тетраэдрическом расположении лигандов возникают наименьшие стерические и электростатические напряжения по сравнению со всеми другими способами расположения лигандов, возможными при КЧ 4. Так, многие бисхелатные комплексы Be^{2+} и Hg^{2+} имеют тетраэдрическое строение:

В случае переходных металлов выбор между тетраэдрической и плоскоквадратной конфигурациями определяется рядом факторов. Иногда тетраэдрические комплексы образуются под влиянием объемистых заместителей, как, например, бис (N-*трет*-бутилсалицилальдиминато) медь (II) (1.8) [70] и бис (дипиваловлметанато) железо (II) (1.9) [71]:

(1.8)

(1.9)

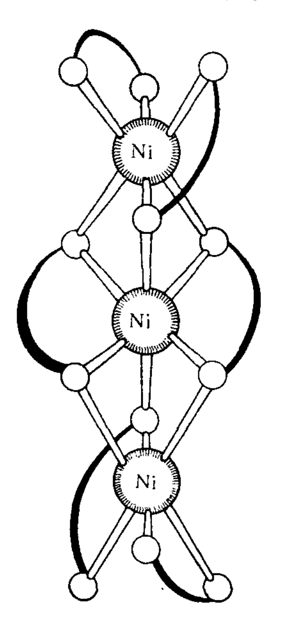


Рис. 1.1. Структура тримера ацетилацетоната никеля (II)

В отсутствии стерических препятствий довольно часто происходит ассоциация бисхелатов с образованием октаэдрического окружения металла, как, например, в $[Ni(acac)_2]_3$ (рис. 1.1) [72].

Плоскоквадратная координация характерна лишь для некоторых определенных состояний окисления металлов. Обычно эту структуру имеют комплексы Pt^{2+}, Pd^{2+}, Ag^{2+}, Au^{3+}, Rh^{+}, Ir^{+}, она встречается также в комплексах Ni^{2+} и Cu^{2+}; в других случаях она практически не наблюдается.

Следует отметить, что для некоторых НМХ с КЧ 4 установлено изменение структуры комплексов при переходе из твердого состояния в раствор. Наиболее детальные исследования в этом плане были проведены для бис (салицилальдиминатов) (1.10) и бис (енаминокетонатов) (1.11) меди (II), никеля (II) и кобальта (II) [73]. В растворах этих металлохелатов устанавливается равновесие между тетраэдрической и плоскоквадратной конфигурациями, положение которого определяется природой радикала R, растворителя и температурой.

(1.10) (1.11)

Примеры плоскоквадратных структур дают также макроциклические лиганды. Так, все металлофталоцианины изоструктурны (M^{2+} = Be, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pt) с исходным протонированным основанием (пространственная группа $P\ 2_1/a$). В этом случае плоское кольцо, содержащее пиррольные ядра, «вынуждает» ион металла координироваться в плоскоквадратном или почти плоскоквадратном окружении, причем должно наблюдаться соответствие размеров полости макроциклов размерам иона металла или его соединения MX_n (тип «замок — ключ») (рис. 1.2).

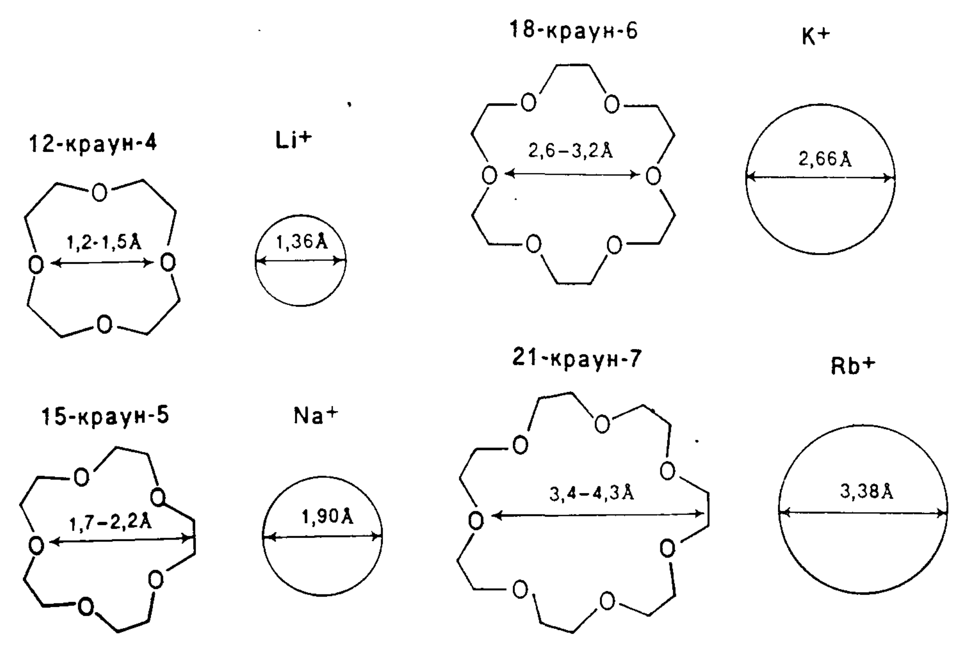
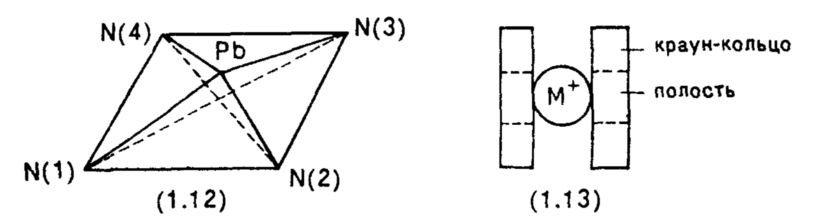


Рис. 1.2. Геометрические соответствия при образовании комплексов щелочных металлов с краун-эфирами

В тех же случаях, когда размер полости макроцикла слишком мал для включения иона металла, наблюдается образование квадратно-пирамидальных комплексов (1.12) [74] или сэндвичевых структур (1.13) [63]:



(1.12) (1.13)

Для тетраэдрических комплексов в принципе возможны только оптические и невозможны геометрические изомеры. В то же время для плоскоквадратных структур возможна геометрическая и невозможна оптическая изомерия. Исключение из этого правила представляет соединение (1.14), которое Милс и Квибелл в 1935 г. разделили на оптические изомеры и таким образом установили, что оно имеет плоскоквадратное, а не тетраэдрическое строение.

(1.14)

В этой молекуле ассиметрия свойственна не атому металла или лиганду самому по себе, а расположению хелатных колец.

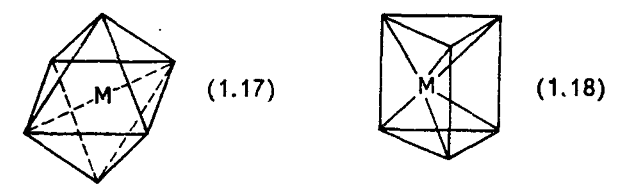
Образование большинства комплексов с КЧ 5 определяется пространственным строением лигандов, например $\{Co\,[(CH_3)_6$—trien] Br$\}^+$ (1.15), где trien — триэтилентетрамин $N\,(CH_2CH_2$—$NH_2)_3$. Обычно такие комплексы можно рассматривать как образующиеся из частиц с более высоким или более низким КЧ путем отщепления (1.15) или добавления лиганда (1.16).

(1.15) (1.16)

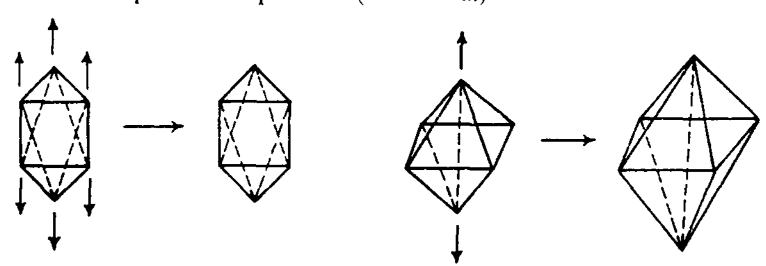
Для КЧ 5 возможны два довольно правильных геометрических расположения лигандов: тригональная бипирамида (D_{3h}) и квадратная пирамида (C_{4v}). Обычно геометрию тригональной бипирамиды имеют комплексы металлов в низких валентных состояниях, в то время как квадратно-пирамидальное расположение характерно для комплексов металлов правой стороны переходного ряда, например Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}. Комплексы меди обычно содержат намного более длинную (более слабую) связь, направленную к вершине пирамиды.

Следует отметить, что геометрия тригональной бипирамиды и квадратной пирамиды не сильно отличаются одна от другой, и необходимы лишь незначительные изменения углов для перехода одной конфигурации в другую.

Координационное число 6, несомненно, наиболее часто встречается в комплексах металлов. Как правило, при КЧ 6 комплексы имеют октаэдрическую конфигурацию (O_h) (1.17), но в ряде случаев с некоторыми лигандами обнаружены и другие возможные конфигурации, такие как тригональная призма (D_{3h}) (1.18):



Ряд металлов образует комплексы с неискаженной или очень мало искаженной октаэдрической симметрией. К ним относятся комплексы Zn^{2+}, Cr^{3+}, Co^{3+} и высокоспиновые комплексы Mn^{2+}, которые имеют симметрию очень близкую к O_h. Комплексы ряда других ионов металлов, например Cu^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}, также имеют октаэдрическую геометрию со многими лигандами, однако часто она сильно искажена. Обычно наблюдается два типа искажений — тригональное и тетрагональное. В тригонально искаженной молекуле октаэдр растянут или сжат вдоль одной из его осей третьего порядка ($O_h \rightarrow D_{3h}$); тетрагональное искажение происходит в результате аналогичного растяжения или сжатия вдоль оси четвертого порядка ($O_h \rightarrow D_{4h}$).

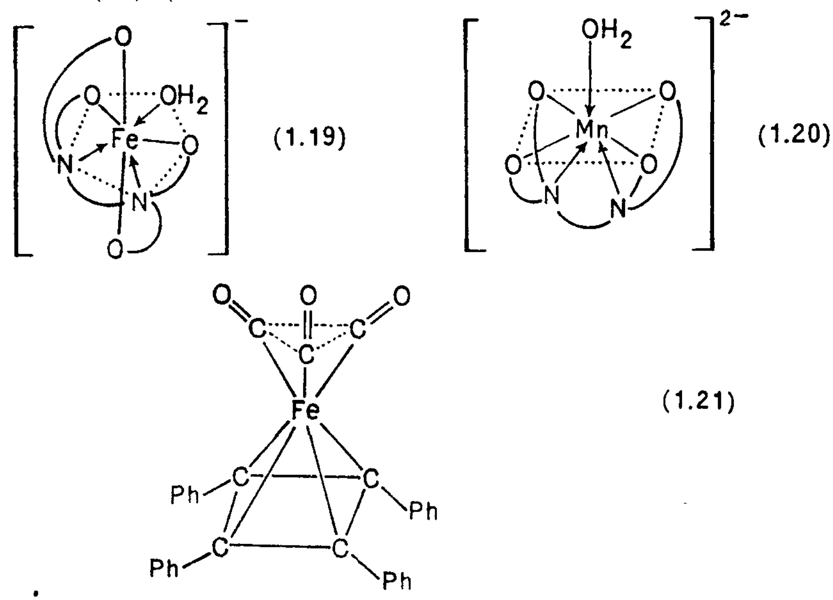


Очевидно, что в пределе тетрагональное искажение приводит к тому, что искаженная молекула полностью теряет два лиганда, находящихся в *транс*-положении и приобретает КЧ 4 и геометрию плоского квадрата. Октаэдрические комплексы могут проявлять

как геометрическую, так и оптическую изомерию.

Металлы первого переходного ряда редко имеют КЧ больше шести, но некоторые примеры известны. Так, комплекс $[FeЭДТА (H_2O)]^-$ с КЧ 7 имеет структуру пентагональной бипирамиды (1.19). Более высокие КЧ имеют металлы второго и третьего переходного рядов, а также лантаноиды и актиноиды.

Для КЧ 7 известны три геометрических расположения: пентагональная бипирамида (D_{5h}) (1.19), одношапочная тригональная призма (C_{2v}) (1.20) и тригональная призма с тетрагональным основанием (C_s) (1.21):



Из нескольких наблюдаемых конфигураций с КЧ 8 наиболее обычны квадратная антипризма (D_{4h}) (1.22) и додекаэдр (D_{2d}) (1.23); они получаются в результате соответствующего искажения куба:



(1.22) (1.23)

Интересный случай представляет $[Zr (C_2O_4)_4]^{4-}$, в котором наличие пятичленных оксалатных хелатных колец приводит к образованию додекаэдрической конфигурации, в то время как $[Th (acac)_4]$ и $[Zr (acac)_4]$, содержащие большие шестичленные хелатные циклы, имеют структуру антипризмы.

В качестве примера металлохелатов с КЧ $\geqslant 6$ можно привести циклические полиэфиры и их аналоги [62, 63]. Помимо отмеченных выше двух типов координации ионов металлов с макроциклами для них возможно еще одно направление взаимодействия, связанное с раскрытием исходного цикла [77]. При этом образу-

ются три продукта реакции комплексообразования: с краун-эфирами, их раскрытыми и полимерными формами, соотношение между которыми зависит от природы реагирующих веществ.

1.4. ИЗОМЕРИЯ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

Явление изомерии (существование соединений, имеющих один и тот же состав, но различное строение) очень широко распространено в химии НМХ. Различают две группы изомеров: диастереоизомеры с различным расположением атомов в пространстве, не связанным с оптической активностью, и оптические изомеры, связанные с проявлением оптической активности комплексами. Кроме того, существуют конформационные (в этом случае комплексы сравнительно легко переходят из одной конформации в другую) и спиновые изомеры (центральный атом в двух изомерах отличается спиновым состоянием). Обычно переходы комплексов из одной спиновой формы в другую сопровождаются также изменением геометрического окружения центрального атома.

Диастереоизомеры подразделяют на геометрические и структурные изомеры. Геометрическая изомерия наблюдается при координации полидентатных и макроциклических лигандов. В качестве примера можно привести три изомера комплекса [Co (trien) Гли]$^{2+}$, где Гли — глицин:

При координации двух молекул 1, 2-пропилендиамина (pn) по вершинам плоского квадрата могут образовываться два геометрических изомера *цис-* (1.24) и *транс*-форм (1.25) в зависимости от ориентации метильной группы в пропилендиаминовых

фрагментах:

(1.24) (1.25)

Геометрические изомеры могут появиться также из-за различной пространственной ориентации протона NH-группы в молекуле диэтилентриамина (dien), координированного в комплексе $[Co(dien)(en)Cl]^{2+}$:

Структурная изомерия возникает в нескольких случаях. Наиболее простой из них — амфифилия, т. е. наличие различных способов координации амбидентных лигандов*. В качестве примера можно привести комплекс меди (II) с N-ацетилсалициламидом, в котором из двух возможных центров хелатирования (1.26) и (1.27) в комплексообразовании участвует диациламиновый фрагмент (1.26) [75]:

(1.26) (1.27)

Второй случай структурной изомерии — комплексы с изомерными лигандами. Например, для комплекса платины с pn образу-

* В настоящее время более общепризнанным является термин «конкурентная координация» [76].

ется пятичленный хелатный цикл (1.28) и в комплексе имеется свободная метильная группа, а с 1,3-пропилендиамином — шестичленный цикл (1.29), включающий три метиленовые группы:

(1.28) (1.29)

Оптическая изомерия заключается в несовместимости молекулы с ее зеркальным изображением. Оптическая изомерия может быть вызвана по крайней мере двумя эффектами: конфигурационным (различное расположение лигандных групп) и вицинальным (асимметрия лигандов или их донорных атомов, проявляющаяся при координации их центральным атомом).

Конфигурационные эффекты обнаружены Вернером в начале XX века при изучении комплексов Co^{3+} с en. Две формы этого комплекса по разному действуют на поляризованный свет: правовращающий Δ (1.30) и левовращающий Λ (1.31).

(1.30) (1.31)

Простейшей иллюстрацией проявления вицинального эффекта служат комплексы металлов с *D*- и *L*-аминокислотами. Если во внутренней координационной сфере находятся несколько оптически активных соединений, имеющих асимметрические атомы — хиральные центры, то появляется оптическая изомерия, причем из раствора обычно выделяются либо рацемические смеси *d*- и *l*-изомеров, либо мезоформы.

Конформационную изомерию удобнее всего рассмотреть на примере пятичленных и шестичленных металлоциклов. Угол D—M—D (D — донорный атом) в большинстве случаев (октаэдр и плоский квадрат) равен 90°. Здесь возможны три конформа-

ции: δ (1.32), λ (1.33) и «заслоненная» (1.34):

(1.32) (1.33) (1.34)

В конформации (1.32) связь D (1) C (1) направлена вверх по отношению к плоскости DMD, а связь D (2) C (2) — вниз по отношению к той же плоскости. В конформации (1.33), наоборот, связь D (1) C (1) направлена вниз, а связь D (2) C (2) — вверх. В форме (1.34) обе эти связи направлены вверх (или соответственно вниз). Однако до сих пор «заслоненную» конформацию наблюдать не удалось [45]. При тетраэдрическом расположении донорных атомов угол DMD приблажается к 109° и пятичленный цикл оказывается более напряженным и практически плоским.

Шестичленный металлохелат характеризуется большим разнообразием конформаций, а именно конформациями «кресла» (1.35), «ванны» (1.36) и набором по-разному «скошенных кресел» (1.37):

(1.35) (1.36)

(1.37)

В конформации (1.35) плоскости MD_2 и CCC как бы приподнимаются над плоскостью C (1) D (1) D (2) C (2). В конформации (1.36) плоскости MD_2 и C (1) C (3) C (2) примерно параллельны, а связи D (1) C (1) и D (2) C (2) ориентированы вниз по отношению к плоскости MD_2, т. е. плоскости MDD и CCC ориентированы в разных направлениях по отношению к плоскости C (1) D (1) и D (2) C (2). В случае «скошенного кресла» (1.37) связи D (1) C (1) и D (2) C (2) имеют различные направления.

При наличии трех и большего числа донорных атомов в лиганде и соответствующем их расположении появляется возможность

образования полихелатного комплекса с двумя, тремя и бо́льшим числом циклов. Один из донорных атомов при этом входит одновременно в состав по крайней мере двух хелатных циклов, что приводит к различной взаимной ориентации соседних циклов, в частности к сочетанию конформаций λδλ или δδλ и т. д.

1.5. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МЕТАЛЛОХЕЛАТАХ

Наиболее простая и вместе с тем адекватная модель образования химической связи в металлохелатах должна основываться на теории донорно-акцепторного взаимодействия донорных атомов лиганда с ионом металла. Тем не менее при обсуждении энергии образования металлохелата необходимо учитывать ион-ионное и ион-дипольное взаимодействия, особенно для комплексов щелочных и щелочно-земельных металлов [78]. Природу сил, обусловливающих донорно-акцепторную связь, правильнее описывать с помощью теории молекулярных орбиталей. Однако ввиду сложности структуры молекул металлохелатов прямые расчеты не всегда возможны или требуют при их проведении значительных допущений. Поэтому для объяснения многих свойств металлохелатов целесообразно использовать теоретические построения, основанные на упрощенной физической модели структуры. К ним, в частности, относятся теории кристаллического поля (ТКП) и поля лигандов (ТПЛ).

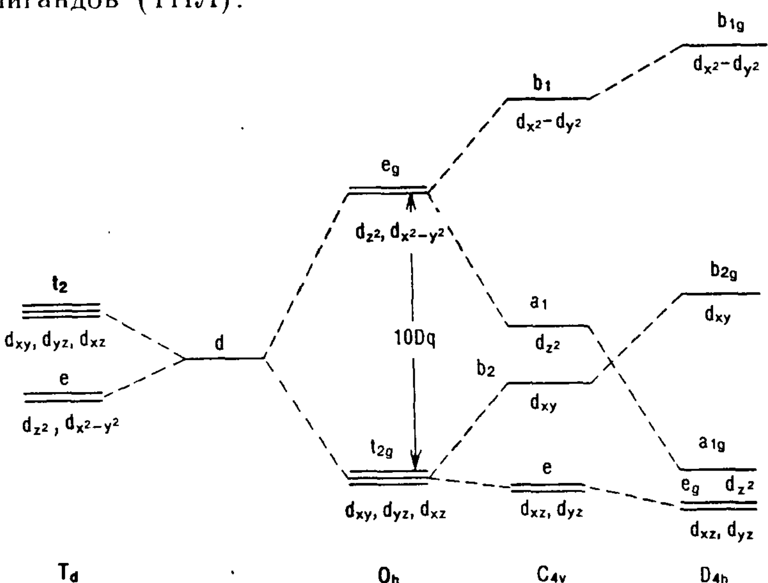


Рис. 1.3. Расщепление *d*-орбиталей в полях различной симметрии

В соответствии с основными положениями ТКП при переносе иона из сферического поля в поля с низшей симметрией общая энергия повышается, и пять вырожденных *d*-орбиталей расщепляются на несколько вырожденных групп *d*-орбиталей с различной

энергией. Так, при расположении отрицательно заряженных лигандов (или лигандов — дипольных молекул) по вершинам октаэдра d-уровень расщепляется на два новых уровня симметрии e_g и t_{2g}, отличающихся друг от друга на величину $10Dq$ (рис. 1.3).

Орбитали e_g симметрии ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) направлены вдоль осей координат, и электроны, находящиеся на этих орбиталях, испытывают наибольшее отталкивание от лигандов. Орбитали t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) направлены вдоль биссектрис координатных плоскостей и электроны на них испытывают меньшее отталкивание от лигандов, чем на e_g-орбиталях. Именно поэтому расстояние между энергетическими уровнями e_g и t_{2g} (параметр расщепления $10Dq$) значительно. Оно определяется природой лиганда.

При дальнейшем понижении симметрии до тетрагональной (тетрагональная бипирамида и квадрат) энергетический уровень e_g (см. рис. 1.3) расщепляется на два невырожденных подуровня b_{2g} ($d_{x^2-y^2}$-орбиталь) и a_{1g} (d_{z^2}-орбиталь). Их положение определяется силой поля лигандов, находящихся на осях координат x, y и z. В случае вытянутой тетрагональной бипирамиды, пирамиды и квадрата орбиталь $d_{x^2-y^2}$ (симметрия b_2) оказывается расположенной наиболее высоко, а орбиталь d_{z^2} (симметрия a_1) — ниже, иногда даже ниже орбитали d_{xy}. Уровень t_{2g}, в свою очередь, расщепляется на два подуровня: b_{1g} и e_g, относительное расположение которых зависит от силы поля лигандов, находящихся на осях координат x и y и перпендикулярной к ним оси z. Дважды вырожденный нижний уровень e_g или e (d_{xz} и d_{yz}) расщепляется на два подуровня b_{3g} и a_{2g} в поле ромбической симметрии (D_{2h}).

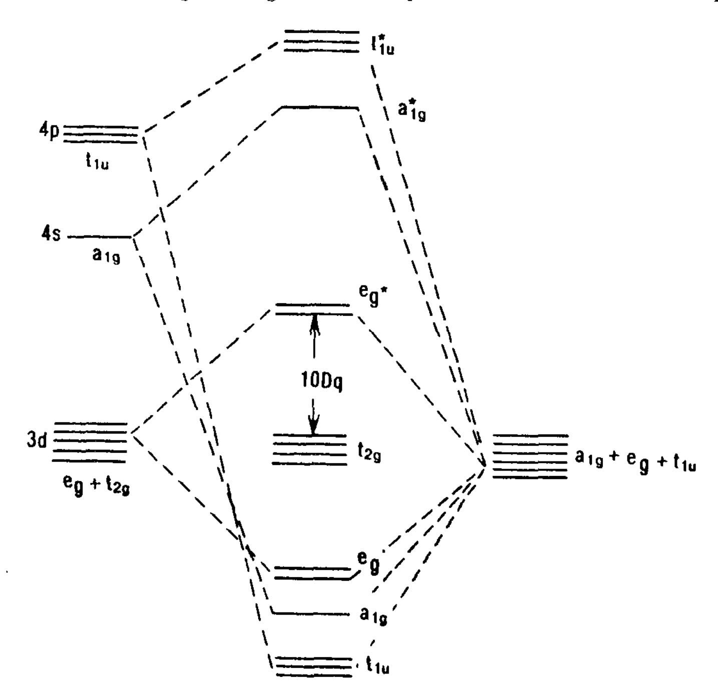


Рис. 1.4. Схема молекулярных орбиталей в октаэдрическом комплексе при образовании только σ-связей

То же самое происходит при действии полей еще более низкой симметрии.

ТПЛ приводит к тем же выводам относительно числа и расположения энергетических уровней *d*-орбиталей, но ее теоретические предпосылки совершенно иные, поскольку она основывается на методе молекулярных орбиталей. *d*-Орбитали переходных металлов взаимодействуют с орбиталями лигандов по σ- или π-типу, что приводит к появлению связывающих, несвязывающих и антисвязывающих молекулярных орбиталей (рис. 1.4).

При взаимодействии по σ-типу орбитали, изображенные на рис. 1.3, можно рассматривать как несвязывающие (низшие орбитали) или антисвязывающие (высшие по энергии орбитали). Связывающие орбитали локализованы преимущественно на донорных атомах лиганда и рассматриваются при анализе спектральных полос переноса заряда.

При наличии нескольких *d*-электронов необходимо учитывать их взаимное отталкивание, и общая картина расщепления термов в полях различной симметрии становится еще более сложной. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в последующих главах.

Для качественного описания многих свойств НМХ полезной оказалась концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), предложенная Пирсоном [79]. Согласно этой концепции, соединения следует рассматривать как молекулярные комплексы кислот и оснований Льюиса, а химические реакции в большинстве своем трактовать как кислотно-основное взаимодействие. Шкала ЖМКО позволяет классифицировать кислоты и основания на «жесткие», «мягкие» и «промежуточные» (табл. 1.1). «Мягкое» основание — это донор, валентные электроны которого легко поляризуются; «жесткое» основание — это донорный атом низкой поляризуемости. «Жесткая» кислота — акцептор малого размера с высоким положительным зарядом и слабой поляризуемостью; «мягкая» кислота — акцептор большого размера с малым положительным зарядом и более легкой поляризуемостью. Концепция ЖМКО устанавливает, что жесткие

ТАБЛИЦА 1.1. *Классификация оснований и кислот по Пирсону*

Жесткие	Промежуточные	Мягкие
	Основания	
H_2O, OH^-, F^-, CH_3COO^-, Cl^-, CH_3OH, NH_3, CH_3NH_2	C_5H_5N, $C_6H_5NH_2$, Br^-	I^-, CN^-, CO, C_6H_6
	Кислоты	
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, La^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, VO^{2+}, UO_2^{2+}	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ru^{2+}, Os^{2+}, Rh^{3+},	Cu^+, Ag^+, Hg^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, Au^{3+}, Rt^{4+}

кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, а мягкие — с мягкими основаниями; кислотно-основное взаимодействие с участием промежуточных кислот и оснований требует специального рассмотрения. Концепция ЖМКО не является количественной, она знает немало исключений. Тем не менее она оказалась полезной как при качественной оценке стабильности молекулярных комплексов, так и при объяснении ряда других химических реакций. Были предложены различные критерии отнесения кислот и оснований к «жестким» и «мягким», выявлены некоторые «предсказательные» возможности концепции ЖМКО. Детальный анализ применения концепции ЖМКО в координационной химии проведен в монографии [76].

1.6. УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

Хелатообразование является частным случаем комплексообразования, поэтому равновесие, устанавливающееся в растворе, содержащем лиганд и ион металла, можно описать в тех же терминах, что и комплексообразование вообще. Когда лиганд является незаряженной частицей, комплексообразование протекает ступенчато путем последовательного замещения молекул воды гидратированного иона металла:

$$M(H_2O)_x^{n+} + L \overset{K_1}{\rightleftarrows} M(H_2O)_{x-1}L^{n+} + H_2O$$

$$M(H_2O)_{x-1}L^{n+} + L \overset{K_2}{\rightleftarrows} M(H_2O)_{x-2}L_2^{n+} + H_2O$$

Для бидентатного лиганда (L—L) две молекулы воды замещаются на каждой стадии:

$$M(H_2O)_x^{n+} + (L\text{—}L) \rightleftarrows M(H_2O)_{x-2}(L\text{—}L)^{n+} + 2H_2O$$

Для реакций между гидратированным ионом металла и лигандом ступенчатые константы равновесия будут определяться следующим образом:

$$K_1 = \frac{a(ML)a(H_2O)}{a(M)a(L)}; \quad K_2 = \frac{a(ML_2)a(H_2O)}{a(ML)a(L)}$$

(a — активность; координированные молекулы воды и заряды для краткости опущены). В разбавленных растворах $a(H_2O)$ остается практически постоянной и таким образом можно определить другую постоянную K_1^T — термодинамическую константу устойчивости (или образования) комплекса ML:

$$K_1^T = \frac{K_1}{a(H_2O)} = \frac{a(ML)}{a(M)a(L)} = \frac{[ML]}{[M][L]} \frac{\gamma(ML)}{\gamma(M)\gamma(L)}.$$

Здесь в квадратных скобках даны концентрации, а γ — коэффициенты активности. K_1^T является термодинамической постоянной и не зависит от ионной силы раствора.

Другая постоянная K_1^C — концентрационная константа устой-

чивости может быть определена с помощью концентраций присутствующих веществ:

$$K_1^C = [ML] / ([M] [L]).$$

Она изменяется в зависимости от ионной силы раствора. С возрастанием разбавления коэффициенты активности приближаются к единице и, таким образом, $K_1^C \to K_1^T$. Концентрационные константы устойчивости являются удобными для описания систем, в которых коэффициенты активности реагирующих частиц неизвестны (что и наблюдается в большинстве случаев). Если концентрационная константа устойчивости измерена в широком интервале ионной силы, то ее экстраполяцией на бесконечное разбавление можно получить величину K_1^T. Однако в реальных системах пользуются в основном концентрационной константой устойчивости, которая далее будет обозначаться просто как константа устойчивости. Наряду со ступенчатыми константами устойчивости используется понятие общей константы устойчивости β_n, которая связана со ступенчатыми константами простым соотношением: $\beta_n = K_1 K_2 K_3 \ldots$. Наиболее распространенный метод определения константы устойчивости — pH-потенциометрическое титрование, при котором проводят титрование лигандов в присутствии и в отсутствии ионов металла. В таком случае наблюдается конкуренция между протоном и ионом металла за обладание лигандом. При pH-потенциометрическом титровании происходят, по крайней мере, два процесса:

$$H^+ + L \rightleftarrows LH^+; \qquad H^+ + ML^+ \rightleftarrows LH^+ + M^+$$

Константу устойчивости вычисляют с использованием одной из двух формул: функции образования Бьеррума

$$\bar{n} = (C_L^o - [L]) / C_M^o$$

или функции закомплексованности

$$\Phi = C_M^o / [M].$$

Здесь C_L^o и C_M^o — общие концентрации лиганда и металла, а [L] и [M] — их равновесные концентрации. Эти функции связаны с константами устойчивости следующими соотношениями:

$$n = \frac{K_1[L] + 2K_2[L]^2 + 3K_3[L]^3 + \ldots}{1 + K_1[L] + K_2[L]^2 + K_3[L]^3 + \ldots};$$

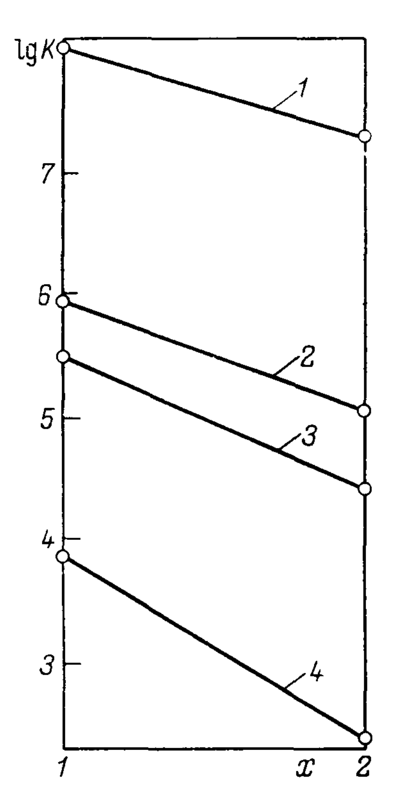
$$\Phi = 1 + K_1[L] + K_2[L]^2 + K_3[L]^3 + \ldots .$$

Детальное описание методик проведения экспериментов приводится в ряде специальных руководств [80—82]. Здесь же отметим, что по константам устойчивости НМХ накоплен значительный экспериментальный материал, позволяющий делать достаточно глубокие обобщающие выводы. Так, имеющиеся данные (табл. 1.2) свидетельствуют о том, что металлохелаты более

ТАБЛИЦА 1.2. *Значения K_1 для азотсодержащих лигандов* [83]

Ион металла	Лиганд			
	NH_3	$NH_2\ NH_2$	$NH_2\ NH\ NH_2$	$NH_2\ NH\ NH\ NH_2$
Mn^{2+}	—	500	10^4	10^5
Fe^{2+}	—	$2\cdot10^4$	$1,7\cdot10^6$	10^8
Co^{2+}	100	$8\cdot10^5$	$2\cdot10^8$	10^{11}
Ni^{2+}	500	$4\cdot10^7$	$6\cdot10^{10}$	10^{14}
Cu^{2+}	$12\cdot10^3$	$5\cdot10^{10}$	10^{16}	10^{20}
Zn^{2+}	200	$8\cdot10^5$	10^9	10^{12}

устойчивы, чем их нециклические аналоги. Характерной особенностью НМХ является снижение значений ступенчатых констант устойчивости (рис. 1.5). К интересным выводам приводит сопоставление констант устойчивости хелатов металлов с одним и тем же лигандом, например en (рис. 1.6). Оказывается, что независимо от природы донорной группы устойчивость комплексов



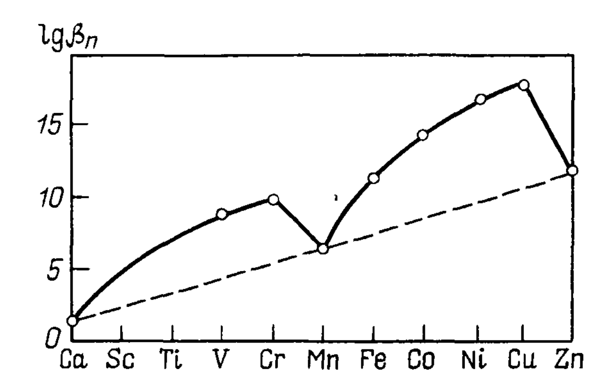


Рис. 1.6. Общие константы устойчивости комплексов двухвалентных металлов первого переходного ряда с en 86

Рис. 1.5. Значения констант устойчивости lg *K* комплексов цинка (II) с хелатирующими лигандами $HSCH_2COOH$ (*1*), en (*2*), NH_2CH_2COOH (*3*), HOOC–COOH (*4*) при 298 К [84, 85]

изменяется в определенном ряду, получившим название ряда Ирвинга — Уильямса. Так, для октаэдрических комплексов типа MD_6 устойчивость изменяется в ряду [87].

$$Ti^{2+} < V^{2+} > Cr^{2+} > Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

$$Ti^{3+} < V^{3+} < Cr^{3+} > Mn^{3+} > Fe^{3+} < Co^{3+} < Ni^{3+} > Ga^{3+}$$

1.7. ХЕЛАТНЫЙ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ

Хелатный эффект (ХЭ) — это выигрыш свободной энергии ($\delta\Delta G_{хел}$) при присоединении к иону металла бидентатного лиганда ($\Delta G_{хел}$) по сравнению с присоединением к нему двух монодентатных лигандов (ΔG_m) с теми же донорными атомами [36]:

$$\delta\Delta G_{хел} = \Delta G_{хел} - \Delta G_m.$$

Впервые термин «хелатный эффект» был предложен в 1952 г. Шварценбахом [88].

В соответствии с выражением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ различают энтальпийную ΔH и энтропийную ΔS составляющие ХЭ. В настоящее время общепризнано [36, 76, 80, 89, 90], что основной вклад в ХЭ вносит энтропийная составляющая, в то время как влияние энтальпийной составляющей незначительно.

ХЭ более выражен для комплексов переходных металлов, чем непереходных. В случае последних его величина почти полностью определяется энтропийной составляющей, а для комплексов переходных металлов в некоторых случаях сказывается и изменение энтальпии. ХЭ уменьшается в ряду переходных металлов для их ионов следующим образом [36]: Cu > Ni > Co > Zn > Cd, что подтверждается значениями, например $\Delta G = -18{,}0$; $-13{,}2$; $-13{,}0$; $-6{,}3$; $-5{,}0$ кДж/моль соответственно для следующей реакции [91]:

$$[M(NH_3)_2(H_2O)_n]^{2+} + en \rightleftarrows [M(en)(H_2O)_n]^{2+} + 2NH_3$$

Ионы меди, никеля и кобальта имеют вакантные *d*-орбитали и образуют достаточно прочные σ-связи металл — азот, в данном случае энтальпия отрицательна. Что же касается ионов цинка и кадмия, *d*-подуровень которых заполнен, энтальпия положительна или близка к нулю, и хелатный эффект обусловлен, как и в случае непереходных ионов металлов, энтропийной составляющей. Для понимания природы ХЭ необходимо рассмотреть отдельно вклады энтропийного и энтальпийного членов в наблюдаемые изменения свободной энергии комплексообразования.

Учитывая, что реакция хелатообразования протекает в растворе, можно записать

$$M_s + L_s \overset{\Delta S_1^0}{\rightleftarrows} (ML)_s$$

Тогда этот процесс можно разбить на несколько гипотетических элементарных процессов

$$M_s \overset{\Delta S_2^0}{\rightleftarrows} M;\quad L_s \overset{\Delta S_3^0}{\rightleftarrows} L;$$

$$M + L \overset{\Delta S_4^0}{\rightleftarrows} ML;\quad ML \overset{\Delta S_5^0}{\rightleftarrows} (ML)_s$$

и представить изменение энтропии всего процесса следующим образом:

$$\Delta S_1^0 = \Delta S_2^0 + \Delta S_3 + \Delta S_4^0 + \Delta S_5^0 = \Delta S_{сольв} + \Delta S_4^0,$$

где ΔS_1^0 — энтропия реакции в растворе (определяется экспериментально); ΔS_4^0 — энтропия реакции в газовой фазе (рассчитывается теоретически); $\Delta S_{сольв}$ — энтропия сольватации, которая определяется как разность между энтропией в растворе и газовой фазе.

Как было показано в работе [92], ΔS_4^0 определяется как сумма изменений энтропий переноса $\Delta S_{пер}$, внутреннего вращения $\Delta S_{вн.\ вр}$, симметрии $\Delta S_{сим}$, изомерии $\Delta S_{изом}$, колебания $\Delta S_{кол}$ и вращения $\Delta S_{вр}$, поэтому ΔS_1 может быть вычислена по следующему уравнению:

$$\Delta S_1^0 = \Delta S_{сольв} + \Delta S_{пер} + \Delta S_{вн.\ вр} + \Delta S_{сим} + \Delta S_{изом} + \Delta S_{кол} + \Delta S_{вр}$$

Методы расчета энтропии хелатообразования и отдельных вкладов подробно обсуждаются в работах [37, 92]. Здесь мы отметим результаты, полученные [66] при расчете отдельных вкладов (табл. 1.3) в энтропию хелатообразования следующей реакции:

$$[M\,(NH_2CH_3)_{2n}\,(H_2O)_{6-n}]^{n+}_{aq} + n\,en_{aq} \rightleftarrows [M\,(en)_n\,(H_2O)_{6-2n}]^{n+}_{aq} + 2n\,CH_3NH_{2,aq}$$

Сумма этих вкладов дает общее изменение энтропии, которое удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Экспериментальные [91] (числитель) и рассчитанные (знаменатель) значения изменения энтропии хелатообразования (Дж/моль) в водном растворе при 298 К приведены ниже:

$$Cd\,(NH_2CH_3)_2^{2+} + en \rightleftarrows Cd\,(en)^{2+} + 2NH_2CH_3 \quad 29/29$$

$$Cd\,(NH_2CH_3)_4^{2+} + en \rightleftarrows Cd\,(en)_2^{2+} + 4NH_2CH_3 \quad 80/>59$$

Как видно из данных табл. 1.3, положительными являются вклады переноса, внутреннего вращения, изомерии и симметрии. Вклад переноса определяется тем, что при реакции хелатообразования число частиц уменьшается только на одну по сравнению с

ТАБЛИЦА 1.3. *Оценка вкладов (Дж/моль) различных факторов в энтропию хелатообразования для октаэдрических комплексов в водном растворе при 298 К*

Фактор	Вклад из свободного лиганда	Вклад из комплекса	Общий вклад
Сольватация	−83,8	0	−83,8
Перенос	142,9	0	142,9
Внутренее вращение	60,3	0	60,3
Симметрия	5,9	10,9	16,8
Изомерия	0	5,4	5,4
Колебания	−5,9	5,9	0
Вращения	−46,9	−65,4	−112,3

n частицами в реакциях с монофункциональными лигандами (n — число донорных атомов). По этой же причине оказывается

положительным и вклад энтропии вращения (меньшее изменение числа вращающихся частиц).

Отрицательными в энтропии хелатообразования будут вклады сольватации, так как несколько монодентатных лигандов сольватированы сильнее, чем один хелатирующий лиганд, и ограничения внутреннего вращения и колебания в хелатирующих лигандах при комплексообразовании. Можно полагать, что сольватационный фактор в органических растворителях будет менее существенным, чем в водных растворах. Поэтому изменение энтропии в органическом растворителе будет больше, чем в водном растворе.

Большое влияние на ХЭ оказывает размер металлоцикла. В соответствии с правилом Чугаева наиболее стабильными являются пяти- и шестичленные циклы. При уменьшении размеров цикла возникают напряжения, приводящие к снижению устойчивости комплекса. В то же время с увеличением размеров цикла уменьшается вероятность замыкания металлоцикла.

При увеличении числа циклов ХЭ значительно возрастает [36]. Для характеристики полициклических комплексов введено понятие «полихелатный эффект», которое определяется как выигрыш свободной энергии ($\delta\Delta G_{\text{пхел}}$) при образовании полихелатного комплекса ($\Delta G_{\text{пхел}}$) по сравнению с образованием комплекса металла с монофункциональными лигандами с теми же донорными атомами (ΔG_m):

$$\delta\Delta G_{\text{пхел}} = \Delta G_{\text{пхел}} - \Delta G_m.$$

Еще более устойчивые комплексы образуются при взаимодействии ионов металлов с макроциклическими лигандами. Этот эффект получил название «макроциклического» [93] и проявляется как в энтропийном, так и в энтальпийном членах [94—96]. Вначале он определялся как выигрыш энергии по сравнению с открытоцепочными лигандами [93, 97]. Однако более предпочтительно проводить сравнение свободных энергий образования макроциклического комплекса и комплекса металла с монофункциональными лигандами [36]. Наиболее важным фактором, приводящим к макроциклическому эффекту, является зависимость комплексообразования от сольватационного вклада [94—96].

Глава 2

ХЕЛАТИРУЮЩИЕ МАКРОЛИГАНДЫ

Большинство известных к настоящему времени ММХ получено взаимодействием ионов металлов с хелатирующими макролигандами (ХМЛ). Поэтому конструирование лигандов представляет собой важную, а в некоторых случаях и решающую задачу с точки зрения как получения ММХ, так и его дальнейшего практического

использования. Под хелатирующими макролигандами мы понимаем высокомолекулярные соединения (органической, элементоорганической или неорганической природы) с полидентатными функциональными группами, способными образовывать при взаимодействии с MX_n металлоцикл. В таком широком понимании ХМЛ до настоящего времени в литературе не рассматривались, поэтому отсутствует единая классификация ХМЛ. По-видимому, такая классификация должна учитывать следующие моменты: природу и метод подготовки ХМЛ (синтетические, неорганические и биополимеры); метод и число стадий функционализации (полимеризация, поликонденсация и полимераналогичные превращения); физические характеристики полимера [гомо(со)полимеры, сшитые, привитые полимеры и гели]; структурную организацию полимера (молекулярный, надмолекулярный и топологический уровни); характеристику хелатирующих фрагментов (структура, тип, концентрация, природа донорных атомов и т. д.).

Следует отметить, что по формальным признакам любое взаимодействие в системе соединение металла — полимерный лиганд можно рассматривать как реакцию хелатообразования (многоточечное связывание металла с одним полимером). Так, довольно часто полидентатная иммобилизация металла наблюдается в случае полимеров с монофункциональными группами, например поливинилпиридинов, поликислот, поливинилового спирта и т. д. [5]. Причем в таких системах одновременно наблюдаются как монодентатное, так и бидентатное внутримолекулярное и межмолекулярное связывание металла:

Однако в настоящей работе макролиганды с монофункциональными группами рассматриваться не будут.

2.1. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Макромолекулярные органические и элементоорганические соединения, содержащие хелатирующие фрагменты, представляют собой наиболее многочисленную группу ХМЛ. В отличие от ХМЛ на неорганической основе (см. разд. 2.3) они обладают рядом преимуществ:

наличие большого числа функциональных (хелатирующих) групп и сравнительная легкость их модификации;

широкий интервал удельных поверхностей и размеров пор;

контролируемая растворимость и набухаемость в реакционной среде;

регулируемая подвижность сегментов цепи (и соответственно хелатирующих фрагментов);

низкая гигроскопичность и устойчивость в широком интервале pH;

слабая физическая адсорбционная способность;

возможность введения хелатирующих групп на стадии получения и прогнозирования их распределения.

Методы получения. Для получения ХМЛ на основе синтетических полимеров используют три основных подхода:

полимеризация, сополимеризация и прививочная полимеризация мономеров с хелатирующими фрагментами;

поликонденсация соответствующих соединений, приводящая к ХМЛ;

полимераналогичные превращения функциональных групп полимеров для создания хелатирующих фрагментов.

Полимеризационные способы позволяют получать в мягких условиях хелатирующие макролиганды, которые не содержат побочных функциональных групп. Как правило, для синтеза ХМЛ используют свободнорадикальную полимеризацию хелатирующих мономеров. Для получения пространственно сшитых полимеров полимеризацию проводят в присутствии дивинильных соединений, например дивинилбензола (ДВБ), N,N′-метиленбисакриламида (МБА) и т. д. Однако ассортимент мономеров, пригодных для прямого синтеза ХМЛ, крайне ограничен. Поэтому получение ХМЛ полимеризацией, сополимеризацией и прививочной полимеризацией хелатирующих мономеров применяют сравнительно редко, что объясняется, в первую очередь, сложностью синтеза таких мономеров. Это особенно наглядно видно на примере получения ряда порфиринов, содержащих винильные группы. Так, моноакриламидофенилтрифенилпорфин получен трехстадийным синтезом из пиррола и смеси бензальдегида с *п*-нитробензальдегидом, общий его выход составил $\approx 2\%$ [31]. Тетраметакриламидофенилпорфин синтезирован с выходом всего 5% [31]. Протопорфирин-IX-стириламид получен из дорогостоящего диметилового эфира протопорфирина-IX с выходом 45% [98].

Реакция поликонденсации основана на способности фенолов, аминов и других соединений взаимодействовать с альдегидами, кетонами и их производными в присутствии щелочных или кислотных катализаторов с образованием полимеров. В зависимости от строения и соотношения исходных компонентов, участвующих в конденсации, могут быть получены полимеры линейного, разветвленного и пространственного строения [99]. Однако обычно при синтезе образуется смесь продуктов конденсации. Кроме того, этот способ получения ХМЛ имеет недостатки — неопределенность структуры получаемых полимеров, недостаточная воспроизводимость продуктов синтеза, малая емкость ХМЛ и ограниченная возможность изменения природы функциональных групп в процессе синтеза [12, 100, 101]. Вероятно, по этим причинам метод поликонденсации также мало распространен для получения ХМЛ.

ТАБЛИЦА 2.1. *Основные типы ХМЛ на основе синтетических полимеров и методы их получения*

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
Лиганды молекулярных металлохелатов					
	Гомополимер	ГП	5-Винил-6,6′-диметил-2,2′-дипиридил	[η] = 0,45 л/г	[102]
			4-Винил-4′-метил-2,2′-дипиридил	[η] = 0,47 л/г; $\bar{M}_n = 31000$	[103—105]
			6-Винил-2,2′-дипиридил		[103—105]
	Поликонденсат	ПК	4,4′-Бис (*п*-формилстирил)-2,2′-дипиридил + ацетон		[106]
			2,2′-Дипиридил-4,4′-дикарбоновая кислота + 2,6-диаминопиридин	[η] = 0,17 л/г; $\bar{M}_n = 10000$	[107, 108]
	ХМСС	ПАП	ХМСС + 4-оксиэтилен-2,2′-дипиридил	[ХФ] = 22%	[109]
			ХМСС + $Na(OCH_2CH_2)_nOH$, NaH, 5-метил-5′-хлорметил-2,2′-дипиридил		[110]
	ПС	ПАП	ПС-Li + 2,2′-дипиридил	$\bar{M}_n = 4400$; [ХФ] = 23%	[111—113, пат. США 4463135]
	Поли-1-винил-2-бромметилимидазол	ПАП	Основа + N,N-бис (2-пиридилметил) амин		[114]
	ПС	ПАП	ПС — SO_2Cl + 5-амино-1,10-фенантролин		[115]
	ПАК	ПАП	Основа + 5-амино-1,10-фенантролин в присутствии ДЦК	$\bar{M}_n = 200000$; [ХФ] ≤ 2%	[116]
	ХМСС	ПАП	Основа + анион 2,2′-дипиридилметана		[117]

ССДВБ	ПАП	Основа + N-гидроксиметилпиразол		[118]
Гомополимер	ГП	N-[1,3-Бис(2-пиридилимино) изоиндолинметакриламид]		[119]
ХМСС	ПАП	Основа + 2-(2′-пиридил) имидазол		[Пат. США 4202944]
ПЭИ	ПАП	Основа + 2-формилпиридин	$\bar{M}_n = 30000—40000$	[120]
ССДВБ	ПАП	Основа — Li + пиридо-[2,3-*b*] пиразин	[ХФ] = 0,75 ммоль/г	[121]

Продолжение табл. 2.1

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
H H, N, CH_2, N	Поликонденсат	ПК	N,N-Диаллил-2-металаминопиридин+ фенол+формальдегид		[101]
NH, N, N, N, NH, NH	ПЭИ Поликонденсат	ПАП ПК	Основа+цианурхлорид Цианурхлорид+тиомочевина		[122] [122]
NR, N, CH_2-NH	ХМСС	ПАП	Основа+N-(2″-пиридилметил)-2,2′-диаминодифенил		[123]
NH NH_2	ГЛ	ПАП	Основа+*en*	$S_{уд}=100$ м²/г; [ХФ]=0,70—2,30 ммоль/г	[124—128]
$NR(CH_2)_3NH_2$	ПХМС ПС	ПАП ПАП	Основа+en ПС$-CH_2OH+n$-$ClCOOC_6H_4NO_2+$ $+NH_2(CH_2)nNH_2$		 [129] [130]

	Ст-со-ВХ	ПАП	Основа + $RNHCH_2CH_2CN$, B_2H_6	$M_n = 1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	[131]
	ХМСС	ПАП	Основа + dien	[ХФ] = 6,62 ммоль/г	[132]
			Основа + trien	[ХФ] = 6,94 ммоль/г	[132, 133]
$-NH-[-NH-]_n-NH_2$				[ХФ] = 0,94—1,07 ммоль/г; $V_{пор} = 0{,}67 - 0{,}99$ см^3/г; $S_{уд} = 98 - 323$ м^2/г; $r_{пор} = 21{,}0 - 66{,}5$ нм	[134]
			Основа + tripn	[ХФ] = 7,24 ммоль/г	[132]
	ПХМС	ПАП	Основа + dien (trien)		[129]
	ММА-со-ДВБ	ПАП	Основа + trien		[135]
			Основа + trien (tripn)	$V_{пор} = 0{,}229 - 0{,}884$ см^3/г; $S_{уд} = 0{,}5 - 21{,}4$ м^2/г; $r_{пор} = 23{,}1 - 3800$ нм	[136]
	ХМСС	ПАП	ХМСС + tripn	[ХФ] = 1,42 ммоль/г	[137]
	Сополимер ДВБ и глицидилметакрилата	ПАП	Основа + trien	$V_{пор} = 0{,}167 - 1{,}244$ см^3/г; $S_{уд} = 0{,}35 - 4{,}77$ м^2/г; $r_{пор} = 91 - 2900$ нм	[138] [139, 140]
$-N[(CH_2)_3NH_2]_2$	ХМСС	ПАП	Основа + NaI, $NH(CH_2CH_2CN)_2$, BH_3		[139, 140]
			Основа + $NH(CH_2CH_2CN)_2$, B_2H_6	$\bar{M}_n = 1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	[131]
$-NH-CS-NHCH_3$	ПЭИ	ПАП	Основа + $S{=}C{=}N{-}CH_3$	$\bar{M} = 30000 - 40000$	[120]
$-CH(CH_2PPh_2)_2$	ПХМС	ПАП	Основа + $Ph_2PCH_2C(OK)HCH_2PPh_2$		[141]

Продолжение табл. 2.1.

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
$\succ PPh(CH_2)_nPPh_2$	ПС	ПАП	ПС—Br + $KPhP(CH_2)_nPPh_2$		[142]
$[=C(CH_2PPh_2)-C\equiv C-C(CH_2PPh_2)=]_n$ (Ph_2PCH_2, CH_2PPh_2)	Полидиацетилен	ПАП	Основа + $LiPPh_2$		[143, 144]
$-CH(PPh_2)-CH(PPh_2)-$	ПП, ПВХ	ПрП	Основа + *цис*-$Ph_2PCH{=}CHPPh_2$		[145]
$\succ CON(CH_2CH_2PPh_2)_2$	ХМСС	ПАП	Основа—COX + $(Ph_2PCH_2CH_2)_2\overset{+}{N}H_2Cl^-$		[146]
$\succ CH$ (1,3-диоксолан, 4,5-бис(CH_2PPh_2), H, H)	ПС	ПАП	ПС — 4,5-бис[(тозилокси)метил]-1,3 диоксолан + $LiPPh_2$		[147]
	ПС	ПАП	ПС—4,5-бис[(тозилокси)метил]-1,3-диоксолан + $NaPPh_2$		[148]
$\sim CH_2-CH_2-CO-N(R^1)-R^2-N(R^3)-CO-CH_2-CH_2-N(R^4)\sim$	Поликонденсат	ПК	Первичные моноамины + бисакриламиды		[149, 150]

CO–N–R′–N–CO; CH$_2$, R, R″, CH$_2$; CH$_2$, CH$_2$; R‴–N; R⁗; R‴″–N	Поликонденсат	ПК	Бис (вторичные амины) + бисакриламиды		[151]
			Лиганды внутрикомплексных соединений		
OH, O	Гомополимер	ГП	Метакрилоилацетон	$\bar{M}_n$ = 5000 и 15000	[152—154]
			Метакрилилацетилацетон		[155]
			Акрилилацетилацетон		[155]
			п-Винилбензоилацетон	[η] = 0,157 и 1,26 л/г; выход 80—98%	[156]
			Винилперфторалканоилацетофенон		[Пат. США 3362935]
			Дикетены		[157, пат США 4588792]
			Винилбензилацетилацетон		[158]
	Сополимер	СПл	Метакрнлоилацетон +		[154, 159, 160]
			а) Ст		
			б) ВПр	$\bar{M}_n$ = 12000 — 15000;	[160]
			в) АН	[ХФ] = 43—80%	[160]
			г) этиленгликольакрилат		[161]
	Сополимер	СПл	Метакрилилацетилацетон или акрилилацетилацетон + Ст (ММА)		[155]
			п-Винилбензоилацетон +		[156]
			а) ААм	[ХФ] = 71% m_1/m_2 = 0,58	
			б) малеиновый ангидрид	[ХФ] = 44%, m_1/m_2 = = 2,18; [η] = 0,107 г/л	[156]
			3-Винилбензилацетилацетон +		
			а) Ст + изопрен	$\bar{M}_n = 1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$; [ХФ] = 5,3 и 7,0%	[162]
			б) Ст + бутадиен	$\bar{M}_n = 1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$; [ХФ] = 3,7% (мол.)	[162]
			3-аллилацетилацетон + изопрен	$\bar{M}_n = 1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$; [ХФ] = 0,7% (мол.)	[162]

Продолжение табл. 2.1.

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
	Поликонденсат	ПК	Диметилтерефталат + бисацетильные производные		[163]
			Диэфиры карбоновых (дикарбоновых) кислот + диолы	$[\eta]=0{,}055-0{,}334$	[164—166]
	Поли-3-этокси-2,4-пентадиеноат	ПАП	Основа + HCl		[167]
	ПС	ПАП	ПС—$COCH_3$ +		
			а) метилбензоат		[168]
			б) этилперфторпропионат в присутствии CH_3ONa	$\bar{M}_n=30000$; [ХФ] = 9,6; 19 и 63% (мол.)	[169]
	ПВС	ПАП	Окисление ПВС		[170]
			Окисление ПВС NaOCl или H_2O_2	$\bar{M}_n=3000$, 108000 и 125000; толщина пленок 0,03; 0,06 и 0,12 мм	[171]
	ПВС	ПАП	Основа + жидкий β-дикетон		[Пат. Японии 55-94904]
			Основа + эфиры кислот		[172]
	ПВС (или ПВС + ПЭ)	ПАП	Основа + дикетен		[173]
	ПМВК	ПАП	Основа + $(CH_3CO)_2O$, BF_3		[174]
	ПЭ-пр-ПМВК	ПАП	Основа + этилформиат + Na		[175]
	ХМСС	ПАП	Основа + acacH	[ХФ] = 13% (мол.)	[176—178]
	ПХМС	ПАП	Основа + acac—Na	[ХФ] = 22% (мол.); $\rho=1{,}047$ г/см^3; $T_с=100$ °C; $T_{пл}=237{,}5$ °C;	[178]
				[ХФ] = 3,2% (мол.)	[162]
			Основа + $CH_2(COOC_2H_5)_2$		[Пат. США 2613200, пат. Индии 150033]
	Поливинилбензилхлорид	ПАП	Основа + acac—Na	**[ХФ] = 1,8; 7,6; 7,7 и 10,5% (мол.)**	[162]

	ПХМС-со-изопрен	ПАП	Основа + acac—Na	[ХФ] = 0,8% (мол.);	[162]
				[ХФ] = 0,3—0,5 ммоль/г; $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^5$;	[179]
				[ХФ] = 1,4% (мол.)	[180]
				или $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ моль/г	[181]
	Терполимер: этилен (50%) + пропилен (44,5%) + 5-этилиден-2-норборнен (5,5%)	ПАП	Основа + BH_3, H_2O_2, TsCl, $acac^{2-}$	$\bar{M}_n = 40000$	
	ПЭ	ПрП	Основа + монометилметакриловый эфир этиленгликоля		[182]
	Поликонденсат	ПК	Дикарбоновые кислоты + сукцинилдиол		[183]
	ПС	ПАП	Основа + фталевый ангидрид	$\bar{M}_n = 30000$; [ХФ] = 2,0% (мол.)	[184]

Продолжение табл. 2.1.

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
OH, O	Гомополимер	ГП	2,4-Дигидрокси-4′-винилбензофенон		[185]
	Поликонденсат	ПК	Салициловый альдегид+		
			а) 1,2-дихлорэтан		[186]
			б) ацетальдегид		[187]
			Резацетофенон+		
			а) формальдегид	Выход 90%; $[\eta]=12,3$ л/г; $T_{разл}=593$ К; СП=13,5; $M_n=$ =2200—2500	[188, 189]
			б) ацетальдегид		[190]
			2-Гидроксиацетофенон+1,2-дихлорэтан		[191—193]
			β-Резорцилальдегид+фурфурол		[194]
OH, COOH	Поликонденсат	ПК	Салициловая кислота+		
			а) формальдегид		[195]
			б) ацетальдегид		[196]
			в) формальдегид+мочевина		[197]
			г) 1,2-дихлорэтан		[198]
			3-Карбокси-4-гидроксиацетофенон+ +формальдегид	$\bar{M}_n=1020-1200$; $[\eta]=0,042-0,051$ л/г; [ХФ]=33,40 и 50%	[199]
			Формальдегид+		
			а) 4-аминосалициловая кислота		[200]
			б) *п*-бромсалициловая кислота		[201]
			в) *п*-хлорсалициловая кислота		[202]
			Резорциловая кислота+ацетальдегид		[191, 196]
			3-Гидрокси-2-нафтойная кислота+ацетальдегид		[187]
	Гомополимер	ГП	Производные 5-метакрилоиламиносалициловой кислоты	$[\eta]=0,05$; 0,10 и 0,21 л/г	[203]
			N-Акрилоил-4-аминосалициловая кислота	$M_n=2,13\cdot10^3$; $[\eta]=0,21$ л/г	[204, 205]
	Сополимер	СПл	Производные 5-метакрилоиламиносалициловой кислоты+ААм	$[\eta]=0,11$; 0,21 и 0,25 л/г	[203]

ССДВБ	ПАП	Основа + катехол	[ХФ] = 0,34 и 0,55 ммоль/г	[206, 207]
Поликонденсат	ПК	Пирокатехин + формальдегид		[187, 208]
		Пирогаллол + формальдегид		[208]
	ПАП	Основа + пирокатехин (пирогаллол)		[Пат. ФРГ 2910519]
Полинатриевая соль винилсульфоната	ПАП	Основа + 1,2-дигидрокси-4,5-диметилбензолсульфохлорид		[209]
Поликонденсат	ПК	Резацетофеноноксим + формальдегид		[210, 211]
		β-Резорцилальдоксим + фурфурол	$\bar{M}_n = 1177-2426$; [ХФ] = 50%	[212]
ССДВБ	ПАП	Основа + салнцилальдоксим		[213]
4-Аминометилстирол-со-ДВБ	ПАП	Основа +		
		а) 2-формил-4-хлорметилфенол + NH_2OH	[ХФ] = 2,6 и 2,17 ммоль/г	[137]
		б) 2-ацетил-4-хлорметилфенол + NH_2OH	[ХФ] = 2,10 ммоль/г	[137]
Полисалицилоилэтилен	ПАП	Основа + NH_2OH		[214]
Сополимер	СПл	ДВБ +		
		а) 1-винилимидазолкарбоновые кислоты		[215]
		б) 2-стирилимидазолкарбоновые кислоты		[215]
ПХМС	ПАП	Осиова + антраниловая кислота		[216—218]
Гомополимер	ГП	*о*-N-Акрилоил (метакрилоил) аминобензойная кислота		[219, 220]

Продолжение табл. 2.1

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
(бензольное кольцо) CONH~, OH	Сополимер	СПл	N-(3′-Винилфенил)-2,5-диметокси-4-метилбензамид+ДВБ (4-ВП)		[221]
~CO–NH–NH–CO–NH~	Поликонденсат	ПК	Дигидразиды дикарбоновых кислот+диизоцианаты		[222, 223]
}–C(=O)–NHNH$_2$	ММА-со-ДВБ	ПАП	Основа+гидразингидрат	$V_{пор}$=0,146—1,089 см^3/г; $S_{уд}$=0,5—21,4 м^2/г; $r_{пор}$=22,5—3800 нм	[224]
(пиридин, N) COOH, COOH	ПЭИ	ПАП	Основа+2,6-пиколиндикарбоновая кислота		[225]
(пиридин, N) COOH	ССДВБ	ПАП	Основа+ $(CH_3CO)_2O$, HNO_3, H_2O_2	[ХФ]=20%	[226, 227]
}–CO–NH–NH–CO–CH=CH–COOH	Поликонденсат	ПК	Гидразиды кислот+изоцианаты		[228]
(фенол) OH, (бензазол) N, X	Поликонденсат	ПК	Производные бензоксазола и бензимидазола+терефталхлорид		[229, 230]

—O—C(=O)—C₆H₄—C(=O)—И=C(ИН^S)—C₆H₄—C(ИН^S)=И—	Поликонденсат	ПК	Изофталамид + изофталоилхлорид		[231]
~PPh_2=CH=CO—Ph	Фосфинированный ССДВБ	ПАП	Основа + $BrCH_2COPh$ + KOH		[232]
8-гидроксихинолин (—OH, N)	Гомополимер	ГП	5-Винил-8-гидроксихинолин		[233]
	Сополимер	СПл	7-Аллил-8-гидроксихинолин + а) малеиновый ангидрид б) малеинимид		[234]
			5-Винилбензилоксихинолин + ДВБ		[235]
	Поликонденсат	ПК	8-Гидроксихинолин +		
			а) ацетальдегид		[187]
			б) 1,2-дихлорэтан	$\bar{M}_n = 6200 \pm 100$	[236—238]
			в) формальдегид + полиамины		[239]
			г) резорцин + формальдегид		[240]
			5-Амино-8-гидроксихинолин + диметилтерефталат		[241]
	ССДВБ	ПАП	Основа + 5-хлорметил-8-гидроксихинолин		[242, 243]
	ХМСС	ПАП	Основа + 8-гидроксихинолин	[ХФ] = 1,07 ммоль/г	[137]
	4-Аминометилполистирол-со-ДВБ	ПАП	Основа + 8-гидроксихинолин	[ХФ] = 1,49 и 0,8 ммоль/г	[137]
	ГЛ	ПАП	Основа + 8-гидроксихинолин		[244, 245]
	Гидролизованный ПВПр	ПАП	Основа + 5-амино-8-гидроксихинолин + ДЦК		[120]
	ПЭИ	ПАП	Основа + 5-хлорметил(сульфо)-8-гидроксихинолин		[120]
	Сополимер АН и бутадиена	ПАП	Основа + восстановление, салициловый альдегид		[Пат. США 2634253]
салицилальдимин (—OH, —CH=N—R)	ГЛ	ПАП	Основа + еп + салициловый альдегид	[ХФ] = 0,70—2,30 ммоль/г; $S_{уд} = 100$ м^2/г	[127, 128]
	ПВА	ПАП	Основа + производные салицилового альдегида	$[\eta] = 0,27—0,74$ л/г	[246]

Продолжение табл. 2.1.

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
OH HO, =N N=, R (бис-салицилиденимин)	Поликонденсат	ПК	5,5′-Метилен(сульфон)биссалициловый альдегид + диамины	$[\eta]=0{,}08-0{,}18$ л/г	[2, 247—256]
	ПХМС	ПАП	ПХМС—$CH_2CH(CH_2NH_2)_2$ + салициловый альдегид	Выход 80—100%; [ХФ] = 0,45—1,17 ммоль/г	[257, 258]
			ПХМС + бис(3,3′-салицилидениминопропил)амин		[258]
NOH HON, =N N=, R	ХМСС	ПАП	ХМСС—$N(CH_2CH_2NH_2)_2$ + салициловый альдегид		[140]
	ПХМС	ПАП	ПХМС–$CH_2CH(CH_2NH_2)_2$ + $H_3CC(=NOH)-C(=O)CH_3$		[257]
=O, NH, R	ПХМС	ПАП	Основа + acacH, первичные амины		[257]
	ПЭ-пр-ПМВК	ПАП	Основа + этилформиат, первичные амины		[175]
$\sim C(=NOH)NH_2$	АН-со-ДВБ	ПАП	Основа + NH_2OH		[259, 260]
	ПАН	ПАП			[261]
	Сополимер АН, ДВБ и алкилакрилата (алкилметакрилата, ВП)	ПАП	Основа + NH_2OH		[262]
$\sim N(CH_2COOH)_2$	Гомополимер	ГП	N-Ди(этилацетат)метакриламид		[Пат. США 3395134]
			4-Винилбензиламин-N,N′-диуксусная кислота		[263]
	Сополимер	СПл	4-Винилбензиламин-N,N′-диуксусная кислота +		[264, 265]
			а) натрийстирилсульфонат	[ХФ] = 0,118 и 0,493% (мол.)	
			б) ВПр	[ХФ] = 0,093 и 0,246% (мол.)	

4-1132

	Поликонденсат	ПК	N-(*о*-Гидроксибензил)иминодиуксусная кислота + фенол + формальдегид		[266, 267]
			Резорцин, *м*-фенилендиаминодинитрилотетрауксусная кислота + формальдегид		[268, 269]
			Триамин + *п*-фенилендиамин + циангидрид ЭДТА	Выход 63—85%; [ХФ] ≈ 50%	[270]
			ЭДТА + 2,2-бис [4″2″,3′-эпоксипропилокси)фенил] пропан + циангидрид ЭДТА	Выход 78—95%; [ХФ] ≈ 50%	[271]
	Полиглицидилметакрилат, глицидилметакрилат-со-этил(бутил)акрилат	ПАП	Основа + ЭДТА	Выход 37—79%	[272, 273]
	ХМСС	ПАП	Основа + триэтиламин + + $NH(CH_2COONa)_2$		[274]
			Основа + аммиак + хлоруксусная кислота		[275]
	ССДВБ	ПАП	Основа—NH_2 + хлоруксусная кислота		[12, 276—280]
	ПЭИ	ПАП	Основа + хлоруксусная кислота	$\bar{M}_n$ = 30000—40000; [ХФ] = 25—35%	[120]
	ГЛ	ПАП	ГЛ + ЭДТА		[281, 282]
	ССДВБ-пр-ПАН	ПАП	Основа + $LiAlH_4$, хлоруксусная кислота	[ХФ] = 0,26—0,60 ммоль/г	[283]
~NH–CH(–CH_2–COOH)–COOH	Сополимер	СПл	ДВБ + N-винилбензиласпарагиновая кислота		[12]
	ССДВБ	ПАП	Основа + бензиласпарагиновая кислота		[284]
OH, HO, N, R, N (структура)	Поликонденсат	ПК	1,4-Дигидроксиантрахинон + диамины		[285]

Продолжение табл. 2.1.

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
2-NH_2-C_6H_4-CH=N-R	Поликонденсат	ПК	3,3′-Диамино-4,4′-диформилдифеиил-сульфон + диамины		[286]
~C(=X)-N(R)-OH	Гомополимер	ГП	Мономеры, содержащие группы гидроксамовой кислоты		[287, 288]
	ПАН	ПАП	Основа + NH_2OH		[289]
	ПММА	ПАП	Основа + NH_2OH	[ХФ] = 80%	[290—292]
	ССДВБ	ПАП	Основа + метилгидроксамовая кислота		[293]
	Сополимер АН и ДВБ	ПАП	Основа + NH_2OH	$V_{пор}$ = 0,07—0,92 $см^3/г$; $S_{уд}$ — 2,3—124,0 $м^2/г$; $r_{пор}$ = 12—228 нм	[294, 295]
~NH-C(=O)-CH=NOH	Поликонденсат	ПК	1,6-(Дигидроксиамиио)гексан + себацилхлорид	[η] = 0,48 л/г	[296]
~CH(OH)-CH_2(NH_2)	ССДВБ	ПАП	Основы + амиды кислот		[296]
	ГЛ	ПАП	ГЛ + NH_3		[297]
~$NHCS_2^-$	ПЭИ	ПАП	Основа + CS_2		[298]
	Поли(2,3-эпитиопропилметакрилат)-со-ДВБ	ПАП	Основа + KSH		[299]
8-хинолил-NH~	ССДВБ	ПАП	Основа + 8-аминохинолин		[300, 301]

ССДВБ	ПАП	Основа + 5-хлорметил-8-меркаптохинолин		[302]
		Основа — NH_2 + 8-меркаптохинолин		[303]
		Лиганды макроциклических комплексов		
Гомополимер	ГП	Акрилоил (метакрилоил) оксиметил-краун-эфиры		[304]
		4′-Винилбензилоксиметил-18-краун-6		[305]
Сополимер	СПл	4′-Винилбензилоксиметил-18-краун-6 + + Ст (ВПр)	[ХФ] = 40—80% (мол.)	[305]
ХМСС	ПАП	ХМСС + производные 18-краун-6		[306—312]
ПВС	ПАП	ПВС + формилкраун-эфиры		[313]
Гомополимер	ГП	Винилбензокраун-эфиры	[η] = 0,107 — 0,41 л/г	[314—323]
		Бензокраунакрилаты (метакрилаты)	$\bar{M}_n$ = 30000 и 100000	[324—327]
		Акрилоиламинобензокраун-эфиры		[328, 329]
		Метакриламидокраун-эфиры	[η] = 0,1 — 0,2 л/г	[330, 331]
Сополимер	СПл	Винилбензокраун-эфиры + Ст (ВП, ММА, этиленоксид, винилбензоглимы)	[ХФ] = 2—50% (мол.); $\bar{M}_n$ = 35000 — 45000	[332, 333]
Гомополимер	ЦП	1,2-Бис [2 = (2,3-эпоксипропокси) этокси] бензол		[334]
Поликонденсат	ПК	Бензокраун-эфиры + мочевина		[335]
ХМСС	ПАП	ХМСС + 4′-гидроксиметилбензокраун-эфиры	[ХФ] = 0,7 моль/г	[336]
		ХМСС + 4′-(N-метиламино) метилбензокраун-эфиры	[ХФ] = 0,7 моль/г	[337]
		ХМСС + 4′-{[(10-гидроксидецил) окси] метил}бензо-15-краун-5	[ХФ] = 0,7 моль/г; выход 85—100%	[338]
		ХМСС + катехин + ω-этиленгликоль-дигалогениды	[ХФ] = 0,93—1,42 ммоль/г	[339—341]
		ХМСС + 4′-хлорсульфонилбензо-18-краун-6	[ХФ] = 0,6 и 0,7 ммоль/г	[342]
ПС	ПАП	ПС + бензокраун-эфиры		[343—345]
ПЭИ	ПАП	ПЭИ + *n*-нитрофенилбензо-15-краун-5,4′-карбоксилат		[346]

Продолжение табл. 2.1.

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
	Полиглицидилметакрилат	ПАП	Основа + бензокраун-эфиры		[347]
	ПМАК	ПАП	ПМАК + хлорметилбензокраун-эфиры		[327]
	Гомополимер	ГП	Винилдибензокраун-эфиры		[314—320]
	Сополимер	СПл	Винилдибензокраун-эфиры + Ст (ВП, ММА, этиленоксид)		[332]
	Поликонденсат	ПК	Диаминопроизводные дибензокраун-эфиров + хлорангидриды (ангидриды) кислот	$[\eta]=0{,}9—1{,}1$ л/г	[348—352, пат. США 3956156]
			Дибензокраун-эфиры + формальдегид		[353—359]
			Дибензо-18-краун-6 + параформ		[360, 361]
			Дибензо-18-краун-6 + формальдегид + муравьиная кислота		[362]
			Дихлорметилдибензо-18-краун-6 + + эпихлоргидрин		[363]
			Дибензокраун-эфиры + диизоцианаты		[Пат. Японии 52—109593]
			Дибензокраун-эфиры + хлораль (глутаровая кислота)		[Пат. США 3824215]
			Дибензо-18-краун-6-дикарбоновая кислота + диол		[Пат. Японии 49-68585]
	Поликонденсат	ПК	Диазакраун-эфиры + дихлорангидриды дикарбоновых кислот (эпихлоргидрин, диэпоксиоктан)	$\bar{M}_n = 1500 - 15000$	[364—368]
			Диазакраун-эфиры + диизоцианат		[362]
	ХМСС	ПАП	ХМСС + диазакраун-эфиры		[309—311, 343—345]
	ПАА	ПАП	ПАА + диазакраун-эфиры (формальдегид)		[369, 370]

Гомополимер	ГП	4′-Акрилоил(метакрилоил)амидобензотиакраун-эфир	$\bar{M}_n$=2300 и 2700	[371—373]
Гомополимер	ГП	Винилкриптанды		[374]
Сополимер	СПл	Винилкриптанды+Ст (ВПр)		[374, 375]
Поликонденсат	ПК	Криптанд+формальдегид+фенол (муравьиная кислота)		[343—345]
		Криптанд+диэпоксиоктан	$\bar{M}_n$=3800	[376]
ХМСС	ПАП	ХМСС+криптанды		[306, 377—379]
ПХМС	ПАП	ПХМС+макроциклический бис-1,3-дикетон		[380]
ПХМС	ПАП	ПХМС+макроциклический трис-1,3-дикетон		[381]

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
	ССДВБ Поликонденсат	ПАП ПК	ССДВБ + макроцикл Пропиналь + ди (тетра) амины		[382] [383, 384]
	Поликонденсат	ПК	Макроцикл + ангидриды кислот Макроцикл + диизоцианаты		[385, 386] [387]
	Поликонденсат	ПК	Макроцикл + терефталоилхлорид		[388]
	ХМСС	ПАП	ХМСС + макроцикл		[389]

ХМСС	ПАП	ХМСС + диэтиловый эфир малоновой кислоты + тетраазаундекан + $LiAlH_4$		[390]
ХМСС	ПАП	ХМСС + макроцикл		[391]
Поликонденсат	ПК	Тетранитрилы + диамины		[392—399]
Гомополнмер	ГП	Мезоакрилоилоксиметилоктаэтилпорфин	$M_w = 2000$, $\bar{M}_n = 1600$; $\gamma = 1{,}31$	[400]
		Моноакриламндофенилтрифенилпорфин [тетраметакриламидопорфин, тетра(*п*-стирил)порфин]		[401—403]
		Протопорфнрин-IX-стириламид		[401, 402, 404]
		п-Винилбензиловые эфиры хлорофиллинов (хлоринов, протопорфирина-IX)		[405]
		Димер хлорофилла (протопорфирина-IX)		[406]
		Акрилоилоксифенилтрифенилпорфин	$\bar{M}_n = 8000 - 10000$	[407, 408]
Сополимер	СПл	Ст +		
		а) тетраметакриламидофенилпорфин	[ХФ] = 0,1% (мол.)	[403—405]
		б) протопорфирин-IX-стирнламид	[ХФ] = 0,045% (мол.)	[403—405]
		Моноакриламидофенилтрифенилпорфин +		
		а) Ст	[ХФ] = 0,19 н 0,89% (мол.)	[403—405]

Хелатирующий фрагмент	Полимер-основа	Метод получения*	Исходные реагенты	Характеристики ХМЛ**	Ссылка
			б) лаурилметакрилат	[ХФ] = 0,13% (мол.)	[403—405]
			Винилпорфирины + Ст (ВИА)	[ХФ] = 0,01—0,1% (мол.)	[98, 99, 409, 410]
	Сополимер	СПл	Тетра(*п*-винилбензиловые эфиры), димеры протопорфирина-IX + α-метилстирол в присутствии BF_3	[ХФ] = 2—4%	[408]
			п-Винилбензиловый сложный эфир протопорфирина-IX + α-метилстирол в присутствии BF_3	[ХФ] = 5—10%	[411]
	Поликонденсат	ПК	Метилфеофорбид-а (мезопорфирин-IX-диазид) + 4-бензил-2,5-диоксооксозолидон		[409, 410]
	Сополимер ХМСт и ВПр	ПАП	Основа + хлорин-а (протопорфирин-IX, двухядерный хлорофилл)	[ХФ] = 1—4%	[407, 411]
	Сополимер Ст, аминостирола и этиленгликоля	ПАП	Основа + порфирин		[412]
	ССДВБ	ПАП	Основа + порфирин	[ХФ] = 2—6%	[413, 414]
	ПЭИ	ПАП	Основа + метилфеофорбид-а (мезопорфирин-IX-диазид)	[ХФ] = 0,01—1%	[409—410]
	Поли-2-гидроксиэтилметакрилат	ПАП	Основа + мезопорфирин-IX		[415]
	Сополимер Ст и ХМСт	ПАП	Основа + тетра(*п*-аминофенил)порфии в присутствии триэтиламина	[ХФ] = 5% (мол.)	[416]
	Поликонденсат	ПК	1,2,4,5-Тетрацианобензол		[417—424]
			Диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты		[417, 418, 425]
			1,2,4,5-Тетрацианобензол + 1,2-дицианобензол		[426]
			Тетрацианобензо-18-краун-6	Выход 13—15%	[427]
	Металлополимер	ПАП	Основа + HCl		[428—430]

* ГП — гомополимеризация, СПл — сополимеризация, ЦП — циклополимеризация, ПК — поликонденсация, ПАП — полимераналогичные превращения, ПрП — прививочная полимеризация. ** [ХФ] — концентрации хелатирующих фрагментов, M — молекулярная масса, $r_{пор}$ — радиус пор, $V_{пор}$ — объем пор, $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности, γ — молекулярно-массовое распределение.

Полимераналогичные превращения представляют собой наиболее широко используемый метод синтеза ХМЛ. Он основан на химических взаимодействиях реакционноспособных функциональных групп, содержащихся в полимерной матрице или предварительно введенных в полимер, с мономерными органическими соединениями в направлении создания хелатирующих фрагментов. Эти реакции приводят к изменению химического состава полимера и не затрагивают его основу. Метод полимераналогичных превращений дает возможность получать разнообразные хелатирующие макролиганды на основе любых полимерных матриц. Однако одним из наиболее существенных недостатков этого метода является протекание различных побочных процессов.

В табл. 2.1. приведены наиболее типичные представители ХМЛ на основе синтетических полимеров и методы их получения. Анализ имеющихся данных свидетельствует о том, что техника получения таких ХМЛ хорошо развита и продолжает совершенствоваться. В настоящее время возможно создание любых хелатирующих фрагментов.

Физико-химические свойства и строение. Изучение физико-химических свойств и пространственного строения ХМЛ представляет собой один из наиболее перспективных подходов к решению проблемы конструирования и направленного синтеза ММХ с заранее заданными свойствами. Однако полимерный лиганд в отличие от низкомолекулярного характеризуется рядом особенностей, затрудняющих исследование его физико-химических характеристик. Этим, видимо, объясняется недостаточная изученность многих ХМЛ на основе синтетических полимеров. Для них необходимо учитывать три уровня структурной организации [431]: молекулярный, отражающий химическое строение звеньев полимера, их распределение в цепи и стереохимическую структуру самих цепей; надмолекулярный, учитывающий межмолекулярные взаимодействия, степень упорядоченности и упаковки макромолекул; топологический, характеризующий связанность элементов структуры полимеров (молекулярно-массовое распределение, параметры трехмерной структуры и т. д.). В определенных условиях влиянием того или иного уровня можно пренебречь, что позволяет детально исследовать каждый уровень организации полимера. Поскольку реакции хелатообразования протекают в растворе, целесообразно начать рассмотрение синтетических ХМЛ с вопроса о поведении полимера в растворе.

Поведение линейного полимера в растворе. Процессы растворения полимеров в различных растворителях отличаются от процессов растворения низкомолекулярных веществ и протекают в две стадии [432]. Во-первых, диффузия молекул растворителя в полимерную структуру вызывает постепенное разрушение межмолекулярных связей. При этом включение молекул растворителя в сетку твердого полимера приводит к набуханию полимера, который принимает форму геля. Во-вторых, дальнейшее добавление растворителя вызывает полный распад всех оставшихся

межмолекулярных связей и в результате каждая молекула полимера оказывается окруженной слоем молекул растворителя. Такая картина наблюдается только в разбавленных растворах линейных полимеров [≈2% (мас.)]. В этом случае можно не учитывать второй и третий уровни пространственной организации полимеров, а рассматривать только молекулярный уровень.

Очень важным для процессов хелатообразования является вопрос о конформации макромолекул в растворе. Когда полимер растворяется в хорошо совместимом («хорошем») растворителе, он может принимать самые разнообразные конформации благодаря свободному вращению вокруг многих простых связей в полимерной цепи, причем не все из этих конформаций являются доступными для хелатообразования. Таким образом, растворенная полимерная молекула не имеет одной статической формы, а может непрерывно изменять конформацию, т. е. с помощью физико-химических методов мы можем получить только усредненную форму молекулы. Линейная полимерная цепь обычно имеет конформацию статистического клубка, т. е. широкий набор конформаций, ни одна из которых не является предпочтительной. В зависимости от термодинамики взаимодействия полимер — растворитель клубок может быть плотно сжатым или очень рыхлым. Строго говоря, статистический клубок является структурой, которая должна получаться, если каждое мономерное звено может находиться под различными углами к соседнему.

Совершенно статистическая структура не может существовать, поскольку связь не является полностью гибкой. Однако существует тенденция рассматривать макромолекулу как статистический клубок, если она является сравнительно гибкой и если отсутствуют силы притяжения или отталкивания между соседними звеньями. В этом случае наблюдается значительное изменение характеристической вязкости $[\eta]$ в зависимости от природы растворителя, что иногда используют как показатель гибкости макромолекулы. Кроме того, экспонента α в уравнении Марка — Хувинка $[\eta]=KM^{\alpha}$ в случае гибких макромолекул близка к 0,8 [433].

Наличие в полимерной цепи полярных заместителей (а таковыми являются все хелатирующие фрагменты) приводит к различным типам взаимодействий и возникновению стерических препятствий для свободного вращения (из-за громоздкости таких фрагментов). Поэтому такие полимеры не являются полностью гибкими. Влияние затрудненного свободного вращения вокруг связи как результат стерических препятствий определяется как

$$\sigma=(<R_0^2>/M)^{1/2}/(<R^2>_{св}/M)^{1/2},$$

где σ — конформационный параметр; $(<R_0^2>/M)$ — квадрат расстояния между концами полимерной цепи в невозмущенном состоянии; $(<R^2>_{св}/M)$ — средний квадрат расстояния между концами, вычисленный в предположении о свободном вращении

ТАБЛИЦА 2.2. *Конформационный параметр σ для хелатирующего макролиганда и его монофункциональных аналогов*

Полимер	$(\langle R_0^2\rangle/M)^{1/2}$, Å	$(\langle R^2\rangle_{св}/M)^{1/2}$, Å	σ	Ссылка
(2.2)	0,788	0,289	2,73	[434]
(2.3)	0,787	0,273	2,88	[435]
(2.4)	0,670	0,310	2,16	[436]
(2.1)	0,660	0,223	2,96	[219]

звеньев цепи; величина $(<R_0^2>/M)$ вычисляется по уравнению

$$K = \Phi_o(<R_0^2>/M)^{3/2},$$

в котором K — постоянная в уравнении Марка — Хувинка; Φ_0 — универсальная константа Флори, равная $2{,}87\cdot10^{21}$ моль$^{-1}$; параметр $(<R^2>_{св}/M)$ определяется из уравнения [433]

$$(<R^2>_{св}/M)^{1/2} = 3{,}08/M_0,$$

где M_0 — молекулярная масса мономерного звена.

В табл. 2.2 представлены результаты расчета конформационного параметра σ для хелатирующего полимера — поли-*о*-*N*-акрилоиламинобензойной кислоты (2.1) и его монофункциональных аналогов — поли- *N*-изопропилакриламида (2.2), поли-*N*-*трет*-бутилакриламида (2.3) и поли-N,N-диметилакриламида (2.4).

~CH₂–CH~ / CO / NH / C_6H_4–COOH (2.1)

~CH₂–CH~ / CO / NRR′

(2.2) R=H, R′=изо-C_3H_7

(2.3) R=H, R′=трет-C_4H_9

(2.4) R=R′=CH_3

Величина σ для хелатирующего макролиганда соответствует средней гибкости линейных цепей [437]. Кроме того, она больше σ монофункциональных полимеров. Это свидетельствует о том, что хелатирующий макролиганд является более жестким из-за большей громоздкости хелатирующего фрагмента.

И, наконец, следует отметить, что существует ограниченный класс линейноцепных молекул, которые способны принимать в растворе определенную конформацию. Например, форму вытянутой спирали могут принимать в растворе некоторые протеины, нуклеиновые кислоты и их синтетические аналоги (см. разд. 2.3).

Равновесие ионизации полиэлектролитов. На донорных атомах хелатирующего фрагмента полимерной цепи локализован отрицательный заряд, поэтому ХМЛ можно рассматривать как полиэлектролиты. Их отличительными особенностями являются наличие полимерной цепи и электростатических зарядов. Поэто-

му они показывают сходство с растворами как неионных полимеров, так и низкомолекулярных электролитов. Поведение полиэлектролитов является результатом взаимодействий между электростатическими зарядами и неионными группами, которые может содержать полимерная цепь. Когда полиэлектролит низкой степени ионизации растворяется в полярном растворителе, например воде, он принимает конформационную структуру подобно неионному полимеру, природа которой определяется взаимодействием полимерной цепи с растворителем.

При кислотно-основном титровании число электростатических зарядов должно возрастать, поэтому макроион начинает (быстро или медленно) вытягиваться и при высокой плотности зарядов достигает нитеподобной структуры [438]. При этом должны приниматься во внимание два момента. Первый — это возрастание сил отталкивания между одинаково заряженными группами, второй — возрастание сродства заряженных макромолекул к полярному растворителю. Однако при рассмотрении этого процесса с термодинамической точки зрения невозможно охарактеризовать каждую заряженную группу последовательными константами ионизации. Константу диссоциации при каждом значении pH можно определить с помощью хорошо известного модифицированного уравнения Гендерсона — Гассельбаха:

$$pK_a = pH - n \lg[\alpha/(1-\alpha)]$$

(α — степень диссоциации кислотных групп). Для большинства полиэлектролитов наблюдается изменение pK в зависимости от pH, в то время как в низкомолекулярных электролитах pK не зависит от pH. Так, полиакрилоилацетон имеет pK в зависимости от степени диссоциации от 5 до 7, а для его низкомолекулярного аналога — ацетилацетона — pK = 11,87 в этих условиях [174]. Это является следствием кооперативных эффектов, которые обусловлены двумя причинами: pH-зависимостью электронной плотности на ионизованной группе благодаря индуктивным эффектам соседних звеньев; конформационными изменениями в зависимости от pH.

Кооперативные эффекты могут быть значительно снижены путем введения жестких фрагментов в полимерную матрицу, которые разделяют хелатирующие фрагменты и снижают гибкость полимера [439]. Например, зависимость $\lg K_{пр} - \alpha$ ($K_{пр}$ — константа протонирования) для полиамидоамина (2.5) представляет собой прямую линию, параллельную оси α (рис. 2.1). Другими словами, такой полимер ведет себя подобно низкомолекулярному аналогу (2.6), т. е. в этом случае равновесие «констант» является реальной постоянной в широком интервале pH. Так же ведут себя многие полиамидоамины, представленные в табл. 2.3. Можно ви-

~CH_2CH_2-CO-N⟨piperazine⟩N-CO-CH_2CH_2-N(CH_3)~ (2.5)

O⟨morpholine⟩N-CO-CH_2CH_2-N(CH_3)-CH_2CH_2-CO-N⟨morpholine⟩O (2.6)

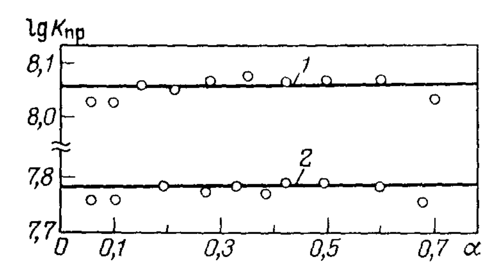


Рис. 2.1. Зависимость lg $K_{пр}$ от степени диссоциации α для полимера (2.5) (*1*) и его мономерного аналога (2.6) (*2*)

деть, что в случае полимеров число констант протонирования равно числу алифатических атомов азота, присутствующих в мономерном звене. Константы основности полимеров соответствуют их моделям, причем последние, как правило, только немного выше. В противоположность изменению энтальпии изменение свободной энергии в случае полимера ниже благодаря энтропийному члену (см. табл. 2.3). Для этих полимеров изменение энтальпии, так же как и константы протонирования, не зависит от α.

Таутомерные равновесия в хелатирующих макролигандах. Вопросы таутомерии макролигандов до настоящего времени сравнительно мало изучены. Наиболее детальному исследованию подверглись поли-β-дикетоны, в растворах которых существует кето-енольное равновесие:

$$—CO—CH_2—CO— \overset{K_т}{\rightleftarrows} —C(OH){=}CH—CO—$$

Качественную оценку положения кето-енольной таутомерии можно дать на основании данных ИК спектроскопии, поскольку каждая форма имеет свои характеристические полосы поглощения. В частности, для кетоформы характерно поглощение при ≈1700 $см^{-1}$ групп C=O, а для енола — в области 1600—1650 $см^{-1}$ благодаря поглощению сопряженных групп C=O и C=C, а также в области 3100—3600 $см^{-1}$, соответствующее валентным колебаниям OH-группы. Следует также отметить, что вопросы кето-енольной таутомерии для низкомолекулярных аналогов хорошо изучены [440, 441] и являются ориентиром при изучении полилигандов. Уже в сравнительно ранних исследованиях было показано [153], что в полиметакроилацетоне (2.7) преобладающей является енольная форма. Это было подтверждено и в последующих работах [442]. Однако количественные данные, касающиеся положения таутомерного равновесия, с помощью ИК спектроскопии не могут быть получены.

Данные ИК спектроскопии согласуются с результатами исследований методом ПМР спектроскопии, согласно которым $K_т$ для полиметакроилацетона и поливинилацетоацетата (2.8) составляют при 299 К 32,3 и 0,033 соответственно [443]. Для сравнения можно отметить, что в низкомолекулярных аналогах этих соединений [пивалоилацетоне (2.9) и ацетоуксусном эфире (2.10)] $K_т$ соответственно равна 5,0 и 0,062. Таким образом, полиметакроилацетон в отличие от поливинилацетоацетата енолизирован значительно сильнее своего низкомолекулярного аналога. Об этом

же свидетельствуют и изменения энтальпии и энтропии при переходе от полимера [$\Delta H = -20{,}1$ кДж/моль и $\Delta S = -37{,}7$ Дж//(моль·К)] к мономеру [$\Delta H = -9{,}2$ кДж/моль, $\Delta S = -18{,}0$ Дж//(моль·К)].

ТАБЛИЦА 2.3. *Константы протонировария и термодинамические функции протонирования полиамидоаминов и их низкомолекулярных моделей в 0,1* M NaCl *при 298 К [439]*

Соединение	Реакция	$K_{пр}$	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)
~CH_2CH_2-CO-N(пиперазин)N-CO-CH_2CH_2-N(CH_3)~	L+H^+	7,79	44,50	34,61	33,10
O(морфолин)N-CO-CH_2CH_2-N(CH_3)-CH_2CH_2-CO-N(морфолин)O	L+H^+	8,066	46,09	35,24	36,45
~CH_2CH_2-CO-N(пиперазин)N-CO-(CH_2CH_2-N(CH_3)-)$_2$~	L+H^+	8,09	46,22	30,80	51,54
O(морфолин)N-CO-(-CH_2CH_2-N(CH_3)-)$_2$-CH_2CH_2-CO-N(морфолин)O	LH^++H^+	4,54	25,94	25,52	1,26
	L+H^+	8,248	47,14	30,76	54,89
~CH_2CH_2-CO-N(пиперазин)N-CO-(-CH_2-N(CH_3)-)$_3$~	LH^++H^+	4,80	27,44	25,35	7.12
	L+H^+	8,08	46,17	28,95	57,82
O(морфолин)N-CO-(CH_2CH_2-N(CH_3)-)$_3$-CH_2CH_2-CO-N(морфолин)O	LH^++H^+	6,94	39,64	37,71	6,70
	LH_2^{2+}+H^+	1,89	10,81	9,26	5,87
	L+H^+	8,25	47,14	26,52	69,14
	LH^++H^+	7,44	42,53	38,97	11,73
	LH_2^{2+}+H^+	2,56	14,62	12,15	7,12

В табл. 2.4 представлены результаты исследований кето-енольной таутомерии в различных растворителях методом бромометрического титрования ряда полимеров (2.11—2.14)

$$C_2H_5O—CO—(CH_2)_7—[—CO—CH\ (COC_2H_5)—(CH_2)_6—]—CO—OC_2H_5 \quad (2.11)$$

$$C_2H_5O—CO—(CH_2)_{10}—[—CO—CH\ (COC_2H_5)—(CH_2)_6—]—CO—OC_2H_5 \quad (2.12)$$

$$\sim O—CO—CH_2—CO—C_6H_4—CO—CH_2—CO—O—(CH_2)_6 \sim \quad (2.13)$$

$$\sim O—CO—CH\ (COCH_3)—CO—C_6H_4—CO—CH\ (COCH_3)—CO—O—(CH_2)_6 \sim \quad (2.14)$$

и их низкомолекулярных аналогов: этилового эфира валерилвалериановой кислоты (2.15), терефталилдиацетоацетата (2.16) и терефталилдиацетата (2.17) [442]. Анализ этих данных свидетельствует о том, что поли- β-кетоэфиры енолизированы в значительно

ТАБЛИЦА 2.4. *Константы таутомерного равновесия поли-β-кетоэфиров и их низкомолекулярных моделей в различных растворителях [442]*

Растворитель	Полимер (2.11)	Полимер (2.12)	Модель (2.15)	Полимер (2.8)	Модель (2.10)	Полимер (2.13)	Модель (2.17)	Полиммер (2.14)*	Модель (2.16)
CH_3COOH		0,05		0,07	0,06		0,22		0,62
CH_3OH	0,03		0,01		0,07			0,04	
$(CH_3)_2CO$		0,06		0,07	0,08			0,18	
$CHCl_3$	0,02			0,07	0,09				0,85
C_2H_5OH	0,02		0,02		0,13				
$CH_3COOC_2H_5$		0,05		0,07	0,15	0,15	0,32	0,30	0,99
C_6H_6	0,03	0,05	0,03		0,22				1,76
$(C_2H_5)_2O$	0,04	0,05	0,04		0,43	0,23	0,72		
CCl_4	0,03	0,05			0,54				4,95

* В толуоле $K_т = 0,62$.

меньшей степени, чем их низкомолекулярные аналоги. Кроме того, наблюдается слабая зависимость $K_т$ от полярности растворителя. Такое поведение поли-β-кетоэфиров объяснено [442] стерическими препятствиями, затрудняющими процесс енолизации.

Особенности трехмерных полилигандов. В отличие от рассмотренных выше линейных гомо- и сополимеров для трехмерных ХМЛ (сшитые, привитые полимеры и гели) необходимо учитывать все три уровня их структурной организации, поскольку они оказывают значительное влияние на процесс хелатообразования. При этом важное значение имеют такие характеристики полимеров, как степень их сшивания, химическая природа и плотность сшивок, пористость, площадь поверхности и т. д. Слабосшитые полимеры во многих случаях ведут себя подобно растворимым аналогам, в то время как сильносшитые ХМЛ функционируют лишь в тонком приповерхностном слое. Поскольку такие полилиганды используются в набухшем состоянии, то существенное влияние на процесс хелатообразования оказывает также подвижность сегментов полимерных цепей. Как правило, значительный вклад в кинетику комплексообразования с трехмерными ХМЛ вносит внешняя и внутренняя диффузия MX_n.

В полимерных гелях необходимо учитывать два уровня пространственной организации [444]: частицы полярного полимера в матрице эластомера и их доменную структуру. Такие ХМЛ не растворяются в реакционной среде, но проницаемы для молекул MX_n и растворителя.

И, наконец, промежуточное положение между линейными и сшитыми ХМЛ занимают полимеры с привитым функциональным покровом (растворимый хелатирующий макролиганд на нерастворимой полимерной подложке) [5]. В этом случае вынесение хелатирующих фрагментов на поверхность полимера значительно снижает диффузионные ограничения процессов хелатообразования, а подвижность привитых цепей уменьшает роль пространственных затруднений при хелатировании MX_n.

2.2. ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В последние годы все большее внимание уделяют изучению хелатообразующих свойств природных полимеров и их производных.

Следует отметить, что проводимые реакции модификации природных полимеров с целью улучшения их хелатирующих свойств не затрагивают основы полимерного носителя, поэтому при рассмотрении строения этих макролигандов основное внимание будет уделено непосредственно природным полимерам. Ниже рассмотрены наиболее широко используемые макролиганды: целлюлоза, крахмал, декстраны, хитин, хитозан, альгиновые кислоты, пектины и т. д.

2.2.1. Полисахариды

Целлюлоза является наиболее распространенным природным полимером, который составляет основу клеточных стенок высших растений. Достаточная механическая прочность, хорошие реологические свойства, возможность применения в виде волокон, фильтров, мембран, порошков или тканых материалов расширяет области применения целлюлозы как хелатирующего макролиганда. Она является сравнительно жесткоцепным полимером, ее макромолекулы обладают высокой степенью асимметрии вследствие циклической структуры элементарного звена, наличия сильнополярных ОН-групп и их интенсивного межмолекулярного взаимодействия. В природных волокнах линейные макромолекулы целлюлозы ориентированы параллельно друг другу за счет многочисленных водородных связей, образуя области с кристаллической структурой. Степень кристалличности целлюлозы может достигать 70%. Первичный элемент надмолекулярной структуры целлюлозы — пучки (связки), диаметр которых составляет 2—5 нм, а длина — около 60 нм [445]. Пучки укладываются в параллельные друг другу микрофибриллы, в которых между пучками имеются микрокапилляры. Микрофибриллы уложены слоями с изменяющейся ориентацией каждого последующего слоя. Столь сложная структура целлюлозы делает ее механически прочной, но легко проницаемой для осуществления реакций модификации. Образующиеся ХМЛ отличаются лучшими физико-химическими характеристиками: повышенной гидрофильностью, более развитой поверхностью, устойчивостью при повышенных (373—413 К) температурах и т. д.

Химические свойства целлюлозы определяются наличием в каждом элементарном звене одной первичной и двух вторичных ОН-групп, а также ацетальных (глюкозидных) связей между элементарными звеньями. Высокая реакционная способность целлюлозы позволяет осуществлять многочисленные химические превращения с целью получения на ее основе самых разнообразных ХМЛ (схема 2.1) [446—474]. Следует отметить, что сама

целлюлоза обладает сравнительно невысокими хелатирующими свойствами [475], в то время как макролиганды на ее основе относятся к числу наиболее эффективных ХМЛ [476].

В последние годы в качестве природных ХМЛ стали использовать и другие полисахариды, такие как крахмал, декстраны и т. д. Однако разработанные к настоящему времени методы модификации этих полимеров крайне ограничены [477—489].

Широкое распространение в качестве основы для создания ХМЛ получили хитин и его дезацетилированное производное — хитозан [490, 491]. Формально хитин может рассматриваться как производное целлюлозы, где С-2-гидроксильные группы полностью замещены ацетамидогруппами. Схема 2.11 иллюстрирует наиболее интересные направления модификации хитина и хитозана [490—507].

Детальному исследованию были подвергнуты альгиновые кислоты, представляющие собой полисахариды водорослей, которые состоят из остатков *D*-маннуроновой кислоты [490]. Обычно альгиновые кислоты используют в качестве натриевой соли (альгина), который растворяется в воде. Распространенными полисахаридными макрохелатирующими лигандами являются как низко-, так и высокометоксилированные пектины (нативные цитрусовый, яблочный, свекловичный).

2.2.2. Гумусовые кислоты

Интересными природными ХМЛ являются гуминовые и фульвокислоты — важнейшие органические продуценты биогеокомплекса, представляющие собой смесь однотипно построенных макромолекул переменного состава [508—511]. Это наиболее распространенные природные комплексообразующие вещества, определяющие миграцию и закрепление ионов металлов в почвах.

2.2.3. Белки и полипептиды

Белки и полипептиды являются высокомолекулярными соединениями, состоящими из аминокислот, соединенных амидной связью. Они имеют общую формулу

$$NH_2CHRCO—[—NHCHRCO—]_n—NHCHRCOOH,$$

где R — атом водорода, алкильный, арильный или гетероциклический радикал. Полипептиды отличаются от белков значительно более простым составом и строением и, как правило, меньшей молекулярной массой. Вместе с тем следует отметить, что ряд простейших белков с установленной структурой принято рассматривать совместно с синтетическими полипептидами.

В зависимости от состава полипептиды подразделяют на гомополипептиды, или поли-α-аминокислоты (образованные остатками одной α-аминокислоты), и гетерополипептиды, в которых

Схема 2.1

0,79 нм
0,82 нм
1,03 нм
Цл—C(=NOH)—NH₂
Цл—CO—NH—OH
Цл—N(CH₂COOH)—(CH₂)₂N—(CH₂COOH)₂
Цл—R—CO—CH₂—CO—R′
Цл—N(CH₂COOH)₂
HS—CS—NH—Цл
CONHPh

Схема 2.II

CH_2ONa
ONa
$NHCOCH_3$

CH_2OH
OH
H_3N^+ ^-OCOR

CH_2OH
OH
N=
HO

CH_2OH
OH
CHO

CH_2OR
OR
NHR (NHCOCH$_3$)

CH_2OH
OH
$NHCOCH_3$

CH_2OH
OH
NH_2

CH_2OH
OH
H[NHCHRCO]$_n$NH

CH_2ONO_2
ONO_2
$NHNO_2$
($NHCOCH_3$)

CH_2OCO
OCOR
NH_2
(NHCOR)

CH_2OH
OH
N=CHR

CH_2OH
OH
$H_3CN^+CH_3$
R

($-CH_2OCH_2CH_2C\equiv N$)
($-CHOCH_2COOH$)
$CH_2OCH_2CH_2OH$
OH
NH_2
(NHCOR)

CH_2OH
OH
NHCOR

различные α-аминокислотные остатки могут распределяться статистически, регулярно или блоками.

При рассмотрении структуры белков и полипептидов с точки зрения их хелатирующей способности удобно пользоваться представлением о наличии в них разных уровней структурной организации: первичной, вторичной, третичной и четвертичной структур.

Первичной структурой называют полипептидную цепь с фиксированной в ней последовательностью расположения остатков аминокислот; сюда же относят ковалентные связи между отдельными участками одной полипептидной цепи, например дисульфидные между остатками цистеина. Структурный остов белков — полипептидная (или пептидная) цепь, образующаяся в результате взаимодействия α-аминных и α-карбоксильных групп аминокислот. Для описания конформации полипептидной цепи белков принято использовать углы вращения вокруг связей остова цепи $\sim NH—C_{\alpha}HR—C'O \sim$. Углом φ обозначают угол вращения вокруг связи $N—C_{\alpha}$, углом Ψ — вокруг связи $C_{\alpha}—C'$. Первичная структура полипептида определяет характер всех его высших структур.

Вторичной структурой называют регулярную конфигурацию участков полипептидной цепи, получающуюся в результате определенного расположения остатков аминокислот друг относительно друга. Обнаружены и сравнительно хорошо изучены два типа вторичных структур: свернутая в спираль полипептидная цепь (α-спираль) и растянутые параллельно расположенные участки цепи (плоские складчатые слои или β-структура).

Под третичной структурой понимают характер расположения полипептидных цепей в глобулах белков. В стабилизации структуры белков решающее значение имеет кооперативное действие ряда связей, условно названных вторичными (в отличие от «первичной» пептидной связи); к таким связям относят водородные, солевые, ван-дер-ваальсовы, дисульфидные, гидрофобное взаимодействие, поперечные связи между различными участками цепи за счет координационно-связанных металлов.

Знания тонких деталей третичной структуры ограничены лишь несколькими примерами (миоглобин, лизоцим, химотрипсин, рибонуклеаза, карбоксипептидаза, папаин, субтилизин, инсулин и др.), для которых методами рентгеновской кристаллографии определены структуры с разрешением порядка 2 Å.

Интересная особенность третичной структуры белков — конформационная гомогенность, т. е. однотипность пространственной структуры всех молекул данного белка.

Четвертичная структура относится к макромолекулам, в состав которых входит несколько полипептидных цепей (субъединиц). Белки с четвертичной структурой широко распространены, и, по-видимому, этот уровень морфологической организации типичен для многих белков с молекулярной массой > 50000.

2.2.4. Нуклеиновые кислоты

Существует большое число полинуклеотидов или нуклеиновых кислот, которые удобно разделить на два типа: рибонуклеиновые кислоты (РНК) и дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК). Они состоят из четырех, реже пяти, повторяющихся мономерных

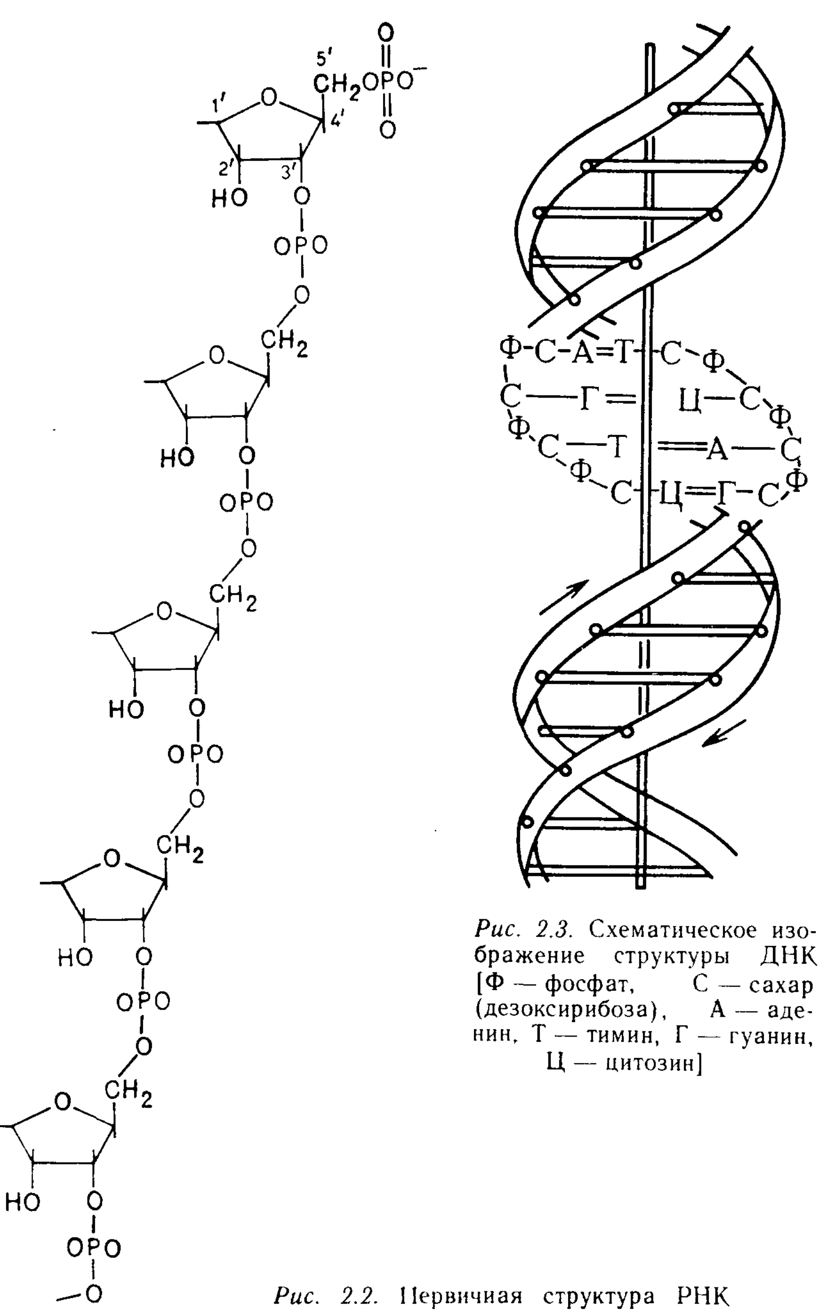


Рис. 2.3. Схематическое изображение структуры ДНК [Ф — фосфат, С — сахар (дезоксирибоза), А — аденин, Т — тимин, Г — гуанин, Ц — цитозин]

Рис. 2.2. Первичная структура РНК

звеньев — нуклеотидов, связанных между собой фосфодиэфирными связями —PO(OH)—O—, как это показано на рис. 2.2 для РНК. В отличие от РНК в ДНК нет 2′-гидроксильной группы, показанной на рис. 2.2, а урацил замещен тимином. Чрезвычайно важна последовательность нуклеотидов, так как она определяет генетический код ДНК. Разные нуклеотиды отличаются друг от друга природой пуринового или пиримидинового основания. РНК представляет собой полимер, состоящий из единственной нити, а ДНК состоит из двух переплетенных спиралей, причем гетероциклические основания одной цепи связаны водородной связью с основаниями другой цепи, образуя структуру, известную как «двойная спираль» (рис. 2.3). Хелатообразование с такими ХМЛ протекает весьма своеобразно (см. гл. 6).

2.3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В качестве основы для создания ХМЛ используют также разнообразные неорганические полимеры и, в первую очередь, оксид кремния (кремнезем). Это связано с наличием широкого ассортимента кремнеземов с различными значениями удельной поверхности и размером пор, детальной изученностью его поверхности, гидролитической и термической стойкостью, нерастворимостью и т. д. [512].

Методы синтеза ХМЛ на основе кремнезема можно разделить на две большие группы. К первой из них относится модифицирование поверхности готового кремнезема, ко второй — гидролитическая поликонденсация кремнийорганических соединений.

Следует отметить, что при модификации поверхности кремнезема основные его характеристики в большинстве случаев не изменяются. Химическое модифицирование кремнезема органическими соединениями с целью создания хелатирующих фрагментов проводят по гидроксильным группам поверхности. Такие группы имеются и на поверхности других оксидов, что позволяет использовать их для синтеза ХМЛ. Однако одним из существенных недостатков, сдерживающих широкое применение оксидных носителей, является низкая способность к модификации поверхностных гидроксильных групп. Кроме того, часть гидроксильных групп не принимает участия в реакциях модификации, поэтому очень часто в дополнение к введению хелатирующих фрагментов поверхность впоследствии обрабатывают кремнийорганическими соединениями, например гексаметилдисилазаном. Процесс создания хелатирующего фрагмента на поверхности кремнезема, как правило, является многостадийным и включает его предварительную обработку разнообразными кремнийорганическими соединениями, в частности γ-аминопропилсиланом [513, 514]. Основные направления модификации кремнезема представлены на схеме 2.III [515—551]. Аналогичным образом проводится модификация и

других оксидных носителей.

Схема 2.III

Интересными неорганическими хелатирующими полилигандами являются полиалюмазин (2.18) и полисилазан (2.19), закрепленные на поверхности кремнезема, которые получают, например, по следующим реакциям [552, 553]:

$$SiO_2 + AlCl_3 + NH_3 \rightarrow \boxed{SiO_2} - \underset{\displaystyle HN-}{\overset{|}{Al}}-NH- \qquad (2.18)$$

$$SiO_2 + SiCl_4 + NH_3 \rightarrow \boxed{SiO_2} - \underset{\displaystyle HN-}{\overset{|}{Si}}-NH- \qquad (2.19)$$

Примерно четверть века назад начались исследования такого неорганического полимера, как полидихлорфосфазен (2.20), в котором реакционноспособные атомы хлора легко замещаются органическими реагентами с образованием хелатирующих фраг-

ментов (2.21) [554—563]:

$$-N{=}\underset{\substack{| \\ Cl}}{\overset{\substack{Cl \\ |}}{P}}- \rightarrow -N{=}\underset{\substack{| \\ R'}}{\overset{\substack{R \\ |}}{P}}-$$

(2.20) (2.21)

$R, R' = NHCH_3, NHCH_2COOC_2H_5, NHCHRCOOCH_3$

В последние годы разработаны носители смешанного типа, в которых полимерная цепь закреплена на поверхности минерального носителя (рис. 2.4). Техника получения таких носителей детально описана в работе [5]. Из наиболее интересных направлений отметим полимеризацию хелатирующих мономеров с использованием привитых к поверхности кремнезема непредельных соединений. Таким образом, например, был сополимеризован мономер, содержащий группу $—COOCH_2—CHOHCH_3$, с винилсиланом, предварительно закрепленным на поверхности кремнезема [564]. Довольно часто вначале закрепляют монофункциональный

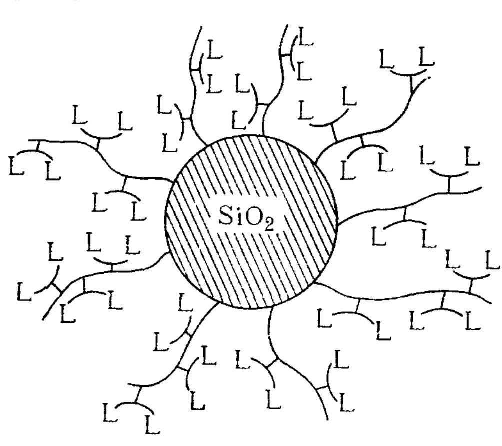


Рис. 2.4. Носитель смешанного типа, представляющий собой макролиганд с хелатирующими фрагментами, закрепленный на непористой сфере SiO_2

полимер на поверхности неорганического носителя, а потом его модифицируют с целью создания хелатирующих фрагментов. Так, в работе [565] описано получение хелатирующего макролиганда на поверхности природного цеолита обработкой монофункционального полимера триэтилентетрамином.

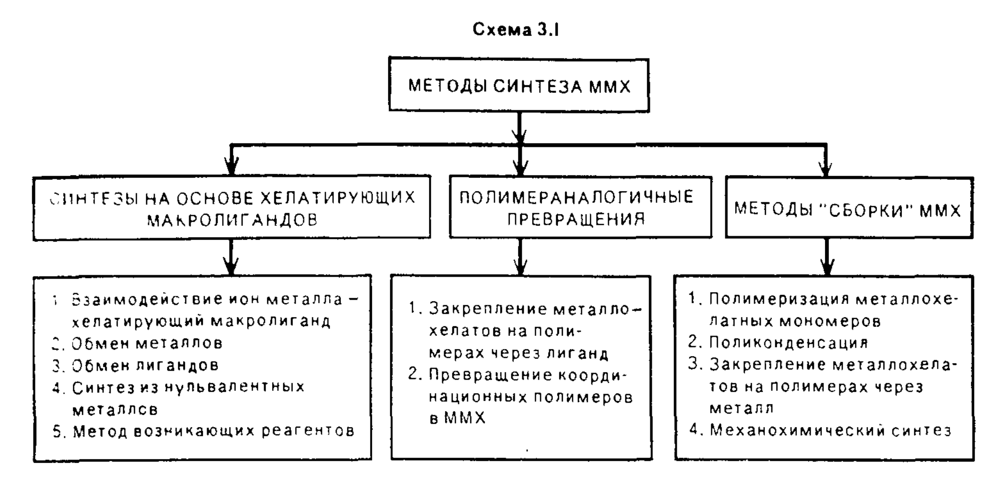
Глава 3

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ММХ

В современной синтетической химии ММХ широко используют общие методики и принципы синтеза комплексных соединений [566—569]. Схема 3.1 иллюстрирует разработанные к настоящему времени методы получения ММХ. Как и в случае низкомолекуляр-

ных металлохелатов, большинство ММХ получено путем непосредственного взаимодействия ионов металлов с хелатирующими макролигандами. Вместе с тем в последние годы стали интенсивно развиваться и другие методы синтеза ММХ, в частности полимеризация металлохелатных мономеров, закрепление сформированных металлохелатов на полимерах и т. д.

Схема 3.1



3.1. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТИРУЮЩИХ МАКРОЛИГАНДОВ

3.1.1. Взаимодействие ион металла — хелатирующий макролиганд

В зависимости от природы полимера-основы реакции хелатообразования осуществляют в гомогенной (растворимые линейные гомо- и сополимеры) или гетерогенной (сшитые, привитые полимеры и гели) фазах. Учет полимерной природы хелатирующего лиганда требует более тщательного, чем в случае низкомолекулярных металлохелатов, подбора растворителей, контроля pH-среды и специфических условий проведения синтеза. Лигандные системы, использованные для синтеза ММХ, представлены в табл. 2.1.

Выбор соединения металла определяется рядом требований. Первое из них — доступность того или иного соединения металла. Как уже отмечалось, ММХ получены почти со всеми металлами Периодической системы. Для многих металлов известно большое число солей, а для некоторых ионов металлов устойчивыми являются только несколько соединений (например VCl_4) преимущественно в инертной среде. Поэтому исходят, прежде всего, из более устойчивых и доступных солей. Второе требование — растворимость соединения металла. Это важно в случае растворимых макролигандов, поскольку во многих случаях желательно, чтобы лиганд и соль металла растворялись в одном и том же растворителе. Для нерастворимых полимеров это условие связано с возможностью набухания лиганда в том растворителе, в котором растворяется соль металла. Наконец, выбор соли металла опре-

деляется типом получаемого металлохелата. Так, для получения молекулярных металлохелатов используют те соединения металлов, на основе которых хотят получить металлокомплекс. Наиболее часто используют галогениды металлов [102, 108, 117, 124, 570—576] (что объясняется их сравнительной доступностью и устойчивостью), а также сульфаты и нитраты [121, 577, 578].

В случае внутрикомплексных соединений выбор соли имеет принципиальное значение: от него зависит не только pH среды, контроль которой важен при синтезах комплексов, но и возможность различных осложнений в процессе синтеза. Наибольшее число исследований выполнено с ацетатами металлов, поскольку они создают весьма благоприятные условия для синтеза комплексов с разнообразными органическими соединениями, содержащими в хелатных Н-циклах различные гетероатомы [567, 568, 579]. Так, при использовании в реакции хелатообразования с полимером, содержащим β-дикетон, сульфата, нитрата и ацетата меди в одинаковых условиях (299 К, 20 ч) степень координации* составляет 18,9; 20,5; 94,4% [163].

Природа растворителя играет значительно бо́льшую роль в синтетической химии ММХ, чем в случае НМХ, что объясняется полимерной природой хелатирующего лиганда. Как известно, полимер растворим хуже, чем его низкомолекулярный аналог, и эта разница в растворимости увеличивается с возрастанием молекулярной массы полимера. Поэтому очень трудно подобрать растворитель, пригодный для растворения как макролиганда, так и соли металла. В случае растворимых полимеров исходят из раствора ХМЛ в органическом растворителе (диоксан, ацетон [24], этанол [212], ДМФА [24, 250, 257, 580—585], ТГФ [2, 3, 117, 156, 169, 578]) или в смешанных средах (например, вода — ДМФА [197]). Процесс синтеза включает смешение исходных реагентов с последующим выделением макрокомплекса с помощью селективного растворителя. Во многих случаях осадок макрокомплекса можно получить уже на стадии синтеза [2, 156, 212, 231, 250, 583]. Если не удается подобрать специфические по отношению к обоим реагентам растворители, то ММХ получают на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей. Так, например, получали комплекс меди(II) с полимером, содержащим группы гидроксамовой кислоты, путем взаимодействия раствора лиганда в циклогексане и водного раствора ацетата меди [290]. Для сравнения такие же комплексы получали в гомогенной среде, используя в качестве растворителя ДМФА. Результаты проведенных исследований показывают даже большую предпочтительность межфазного метода по сравнению с гомогенным (табл. 3.1). Для нерастворимых полилигандов наиболее характерный метод — реакция в суспензии, имеющий свои преимущества и недостатки. В этом случае наиболее важно подобрать растворитель, в котором набухает макролиганд.

---

* Степень координации (θ) - мольное соотношение иона металла или MX_n и функциональных групп в фазе полимера.

ТАБЛИЦА 3.1. *Хелатообразование меди(II) с полимерами, содержащими группы гидроксамовой кислоты (время — 50 ч)*

Реакционная система	Температура, К	Содержание меди, %	Степень координации, %
Гомогенная	293	3,62	36
Гомогенная	323	4,96	49
Межфазная	293	5,94	59
Межфазная	313	7,05	70
Межфазная	333	10,08	100

Если полимер не набухает в данном растворителе, то реакция хелатообразования либо не протекает [227], либо протекает с очень небольшим процентом связывания металла [192].

Показана [586] возможность твердофазного синтеза ММХ путем растирания в агатовой ступке ХМЛ (сополимер этилендиметакрилата и 2,3-эпоксипропилметакрилата, модифицированный салицилиденимином) и $(NH_4)_2[ReOCl_5]$.

pH среды имеет принципиальное значение в синтетической химии ММХ, так как от него зависят тип и состав образующихся комплексов металлов. Так, показано, что в зависимости от pH среды ионы меди(II) образуют с полиамидоаминами несколько типов комплексов [587]: CuL^{2+}, $Cu(OH)L^{+}$, $Cu(OH)_2L$.

При проведении реакции хелатообразования, особенно в воде, необходимо, чтобы pH реакционной смеси не превышал значения, при котором образуются гидроксиды металлов. Особенно важно значение pH среды при получении внутрикомплексных соединений — большинство из них получают в слабокислых, нейтральных или слабощелочных средах. Кроме того, поскольку чаще всего ММХ являются труднорастворимыми соединениями в большинстве органических растворителей, то проблема контроля pH становится еще более важной. На рис. 3.1 приведены рентгеновские дифрактограммы комплексов меди(II) с поли-*о*-изофталоилизофталамидоксимом, которые могут использоваться как хоро-

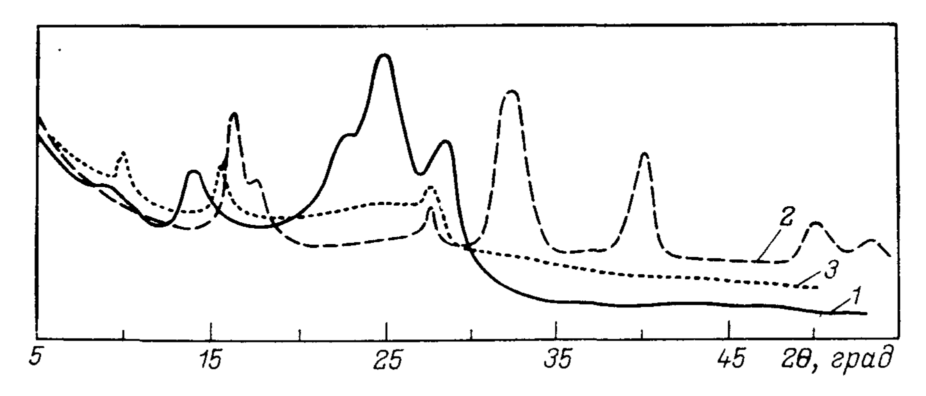


Рис. 3.1. Рентгеновские дифрактограммы поли-*о*-изофталоилизофталамидоксима *(1)* и его комплекса с ионами меди *(2)*; *3* — цифрактограмма того же комплекса, содержащего в качестве примеси гидроксид меди

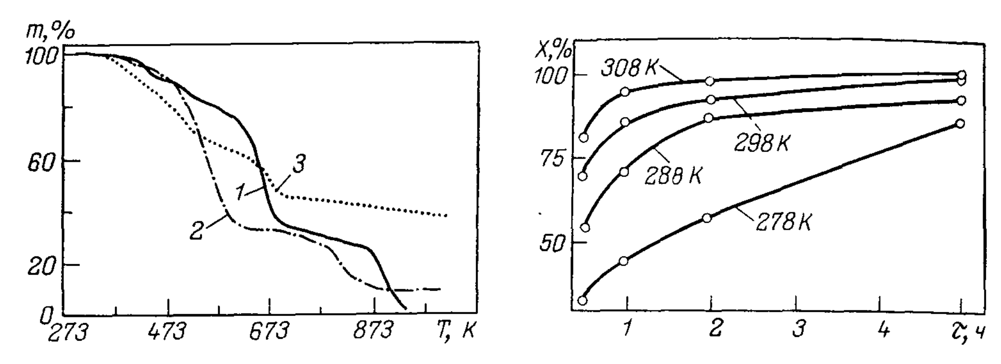


Рис. 3.2. Термогравиметрические кривые соединений, представленных на рис. 3.1 (m — масса остатка)

Рис. 3.3. Влияние температуры (цифры у кривых) на поглощение урана полимерами, содержащими группы аминоксима

шие индикаторы наличия примеси гидроксидов в комплексе, поскольку даже маленькие количества примесей значительно изменяют дифрактограммы. Различия проявляются также на термогравиметрических кривых полимеров (рис. 3.2) [231].

Повышение температуры, как отмечалось многими авторами, способствует большему выходу комплекса (рис. 3.3). Об этом же свидетельствуют данные, приведенные в табл. 3.1. В то же время температурный фактор требует жесткого контроля, особенно с учетом того, что многие органические полимеры являются крайне неустойчивыми при повышенных температурах. Координирующие растворители, такие как ДМФА, ДМСО, диметилацетамид, N-метилпирролидон и т. д., образуют с MX_n комплексы, которые при повышении температуры катализируют деструкцию полимерного лиганда. Так, некоторые комплексы меди с поли-*о*-изофталоилфталамидоксимом показывают поглощение при 2215 см$^{-1}$ ($\nu_{C\equiv N}$), свидетельствующее о деструкции полимерной цепи [231]:

$$\text{}\!\!\rangle C\!\begin{matrix} \nearrow N\text{-}OH \\ \searrow NH_2 \end{matrix} \rightarrow \text{}\!\!\rangle C\equiv N + NH_2OH$$

Кроме того, необходимо учитывать также, что повышение температуры может приводить к распаду комплекса, к получению комплексов с неожиданным качественным и количественным составом, облегчать протекание побочных процессов, особенно выпадение гидроксидов.

Соотношение реагентов принципиально сказывается на составе образующихся комплексов. В этом проявляется существенное отличие ММХ от низкомолекулярных аналогов, для которых в большинстве случаев характерно образование комплексов только одного состава независимо от соотношения исходных реагентов. В химии ММХ, однако, соотношение реагентов оказывает значительное влияние на многие характеристики комплексов (состав, растворимость и т. д.).

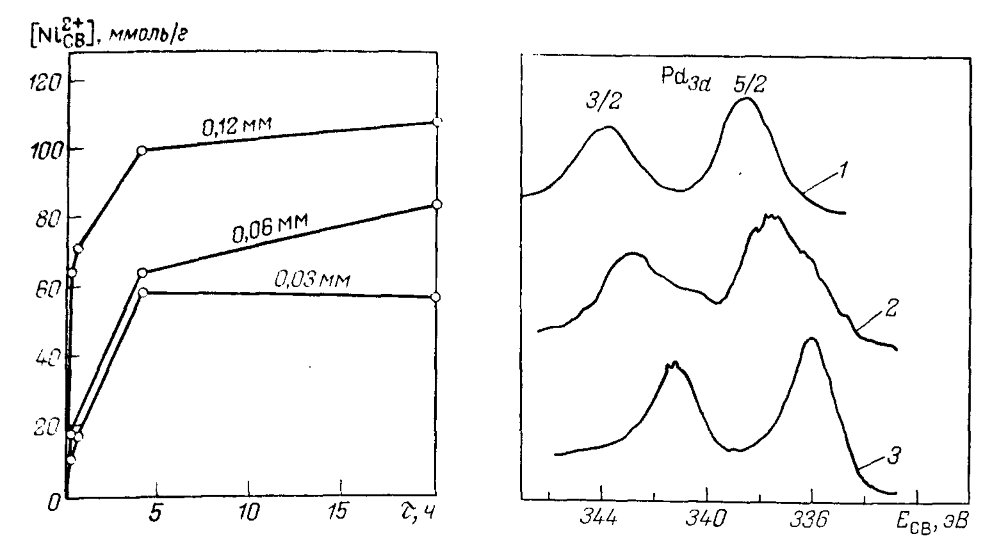


Рис. 3.4. Зависимость связывания ионов Ni^{2+} окисленной пленкой ПВС от времени и толщины пленки (цифры у кривых)

Рис. 3.5. Фотоэлектронные спектры ацетата палладия (II) *(1)* и комплексов, полученных взаимодействием ацетата палладия и полимера с Dipy группами в течение 5 *(2)* и 24 ч *(3)*

По времени методики синтеза ММХ очень разнятся, наиболее часто продолжительность синтеза составляет от 1 [124, 588] до 24 ч [102, 156, 589, 590] (в редких случаях больше [242, 570, 571]). Как правило, увеличение времени реакции приводит к повышению степени координации. Так, связывание ионов никеля (II) пленкой ПВС, окисленной до полиенол-кетона, зависит от времени реакции и толщины пленки (рис. 3.4) [171]. Однако следует учитывать, что увеличение времени может приводить к восстановлению переходного металла (рис. 3.5) [575].

3.1.2. Обмен металлов

Помимо непосредственного взаимодействия MX_n с хелатирующим полилигандом ММХ получают также путем обмена металлов. Этот метод заключается в смешивании MX_n с полимерными хелатными соединениями, главным образом щелочных и щелочноземельных металлов. Вначале получают соответствующее металлическое производное, а затем уже проводят синтез ММХ. В качестве примера приведем схему синтеза комплекса никеля (II) с продуктом взаимодействия ПЭ-пр-ПМВК и *о*-аминофенола [591]:

~CH_2–CH~ (–C(CH_3)=N–C_6H_4–OH) —[1) NaOH; 2) $Ni(CH_3COO)_2$]→ ~CH_2–CH~ (–C(CH_3)=N–C_6H_4–O–, Ni/2)

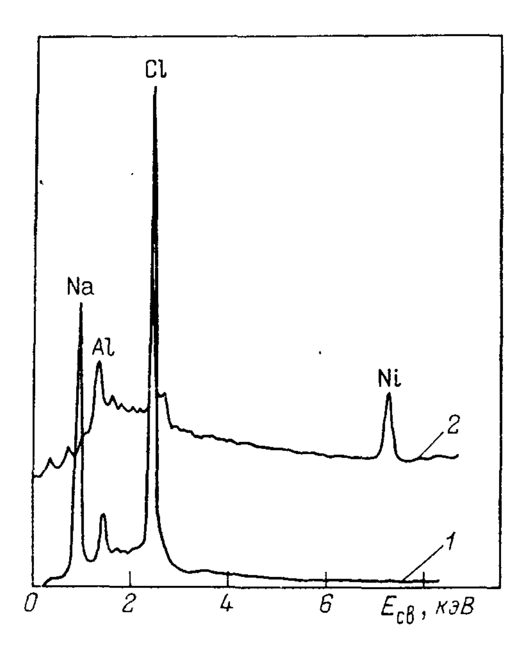


Рис. 3.6. Спектры EDAX натриевой соли пленки ПВС, окисленной до енолкетона до *(1)* и после реакции с $NiCl_2$ *(2)*

Такие реакции протекают легко, быстро, при низких температурах и дают чистые продукты с полным замещением координационных мест на полимере (рис. 3.6). Как показано в работе [592] на примере полимерных оснований Шиффа, наиболее предпочтительными являются соли калия. Следует учитывать, что полимерные соединения щелочных и щелочноземельных металлов по сравнению с переходными металлами являются менее устойчивыми к гидролизу, поэтому при их получении лучше использовать один из следующих трех подходов:

1) безводные соли металлов (хлориды, нитраты, ацетаты и т. д.), растворимые в спиртах и ДМФА, следует добавлять сразу в твердом состоянии;

2) безводные соли металлов, не растворимые в спиртах и ДМФА, вначале надо растворить в подходящем абсолютном апротонном растворителе и полученный раствор добавить к ХМЛ;

3) соль металла, содержащую кристаллизационную воду, вначале надо смешать с ацетатом натрия (1 моль на моль воды) и затем добавить сразу же в твердом состоянии.

Метод обмена металлов позволяет получать не только известные ММХ более удобным путем и в чистом состоянии, но и те металлокомплексы, которые невозможно синтезировать другими способами. Так, получены комплексы Mn^{2+} и V^{2+} с полимерными основаниями Шиффа (степень координации в этом случае достигает 89—95%) [592—593], которые другими методами получить не удалось [254].

Возможен и другой вариант, когда металлическое производ-

ное образуется в процессе синтеза макролиганда, например [594]:

$$\text{-}CH_2\text{-}CH\sim(C(=O)CH_3) \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{HCOOC_2H_5,\ CH_3ONa} \text{-}CH_2\text{-}CH\sim(C(=O)CH=CH\text{-}O^-Na^+) \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{Ni(CH_3COO)_2} \text{-}CH_2\text{-}CH\sim(C(=O\rightarrow)CH=CH\text{-}O\text{-})Ni/2$$

Поскольку для получения внутрикомплексных соединений в большинстве случаев необходима нейтрализация образующейся в результате реакции кислоты (а это крайне нежелательно с точки зрения образования гидроксида металла), то метод обмена металлов представляется весьма эффективным для получения ММХ именно этого типа. Поэтому метод обмена металлов стал основным, например, при получении комплексов с полимерами, содержащими группы иминоуксусной кислоты [595].

3.1.3. Обмен лигандов

Другим интересным способом получения ММХ из хелатирующих макролигандов является метод лигандного обмена, основанный на вытеснении низкомолекулярного хелатирующего лиганда из координационного узла комплекса хелатирующим фрагментом полимера. Так, по механизму лигандного обмена получен комплекс никеля(II) с продуктом взаимодействия ПЭ-пр-ПМВК и гидразида силициловой кислоты [596]:

$$\text{-}CH_2\text{-}CH\sim(H_3C\text{-}C{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OH) \xrightarrow{Ni(acac)_2} \text{-}CH_2\text{-}CH\sim(H_3C\text{-}C{=}N\text{-}N{=}C(OH)\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-})\ \tfrac{Ni}{2}$$

Можно отметить также реакцию этилацетоацетата алюминия с сополимером винилацетата и аллилацетоацетата, протекающую

путем обмена хелатирующих эфиров [597]:

Такой метод позволяет получать ММХ, которые не образуются путем взаимодействия MX_n с ХМЛ. Так, комплексы Mn^{2+} с полимерными основаниями Шиффа не могут быть получены путем использования ацетата или гидратированного ацетата металла, а только с ацетилацетонатом марганца, т. е. методом обмена лигандов [247].

Следует отметить влияние степени сшивания полимерного лиганда на процесс лигандного обмена. В частности, скорость взаимодействия ацетилацетоната ванадила $VO(acac)_2$ с ХМСС, модифицированным группами катехола, намного меньше в случае полимера со степенью сшивания 20%, чем со степенью сшивания 2% или размолотого полимера со степенью сшивания 20% (рис. 3.7) [598]. Соотношение начальных скоростей поглощения

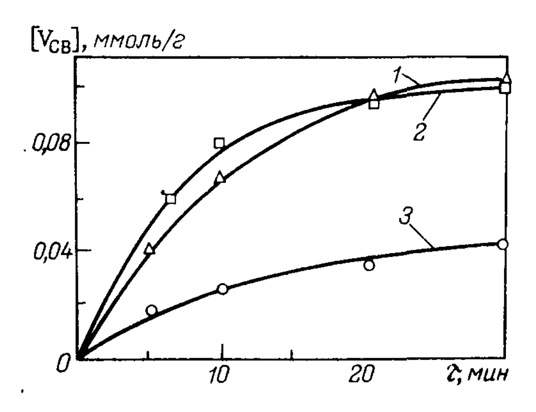


Рис. 3.7. Скорость поглощения ванадил-ионов из раствора полимером, содержащим группы катехола, со степенью сшивания 2% *(1)*, размолотого со степенью сшивания 20% *(2)* и со степенью сшивания 2% *(3)*

ионов ванадила из раствора для полимеров со степенью сшивания 2 и 20% составляет ≈3,9. Интересным представляется изучение влияния основания (например, триэтиламина) на скорость лигандного обмена. Добавление основания в данном случае приводит к повышению скорости обмена в 1,47 раза, что, возможно, связано с отщеплением протона основанием от хелатирующего фрагмента с образованием соответствующего аниона.

3.1.4. Синтез из нульвалентных металлов

К сожалению, в химии ММХ не получил распространения интенсивно развиваемый в химии низкомолекулярных металлохелатов метод синтеза комплексов из нульвалентных металлов [599, 600], хотя и имеются отдельные удачные попытки его применения [154]. Этот метод позволяет совмещать стадии синтеза MX_n и его связывания с полимерным хелатирующим лигандом. Основная трудность при этом заключается в отделении получаемого ММХ от непрореагировавшего металла.

3.1.5. Метод возникающих реагентов

Метод возникающих реагентов основан на химических реакциях, протекающих в координационной сфере иона металла, причем один из реагентов является полимерным*. В качестве примера можно привести следующую реакцию [602]:

~CH_2–CH~ (OH, C=N–C(CN)=C(CN)–H_2N) + OH, CHO + $Co(CH_3COO)_2$ $\xrightarrow[343 K]{24 ч}$

→ ~CH_2–CH~ … O, O, Co, N, N, NC, CN

Метод возникающих реагентов особенно эффективен в тех случаях, когда ММХ невозможно получить обычным способом через образование ХМЛ с последующим введением иона металла.

---

* В химии НМХ используются также термины «реакции на матрицах», «темплатный синтез» [601] и т. д.

Так, ХМСС, модифицированный асас-группами, не реагирует с en с образованием соответствующего енаминокетона. Растворимый ПХМС, модифицированный асас-группами, взаимодействует с en, однако степень замещения атомов кислорода азотом составляет всего 7%. В то же время метод возникающих реагентов позволяет довольно легко получать никелевый хелат [178]:

Поскольку образования сетчатой структуры не наблюдалось, то, по-видимому, данная реакция протекает внутримолекулярно.

3.2. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

3.2.1. Закрепление металлохелатов на полимерах через лиганд

В методе полимераналогичных превращений наиболее часто используется закрепление НМХ на полимере через лиганд путем взаимодействия реакционноспособных периферийных групп НМХ с функциональными группами полимера. Чаще всего в качестве таких периферийных групп выступают карбоксильные, сульфогруппы или их натриевые производные. Такой метод синтеза ММХ является одним из наиболее распространенных методов иммобилизации порфиринов (М-Пр) и фталоцианинов (М-Фт) переходных металлов. Например, по реакции Фриделя — Крафтса тетракарбоксифталоцианины Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} были ковалентно закреплены на сополимерах Ст и 4-ВП или 2-ВП [603], продукты (3.1) содержали 1,8—10,9% металла. Взаимодействием хлорсульфинированных фталоцианинов с ССДВБ получены комплексы Ni^{2+}, Co^{2+}, VO^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} типа (3.2) и (3.3) [604].

(3.1) (3.2) (3.3)

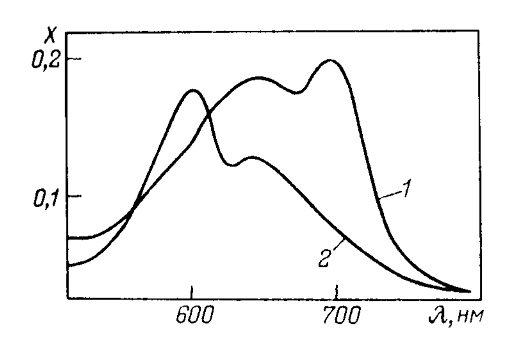


Рис. 3.8. Видимые спектры растворов полимерного фталоцианина никеля (содержание звеньев Ni—Фт 0,042 ммоль/г) (*1*) и его низкомолекулярного аналога (*2*) в ДМСО (концентрация 0,010 ммоль/л; *X* — поглощение)

Водорастворимые ММХ легко образуются по реакции ПХМС ($\bar{M}_n = 1700$) с тетракарбоксифталоцианинами никеля (II) и меди (II) [605]. Содержание М-Фт фрагментов в таких полимерах (3.4) составляет 0,017—0,042 ммоль/г полимера. Так же как и низкомолекулярный аналог, полимерный М-Фт показывает две полосы поглощения в видимой области (рис. 3.8), соответствующие димерной и мономерной формам. Однако соотношение между мономерной и димерной формами выше для полимера, чем для низкомолекулярного М-Фт. Это показывает, что громоздкость полимерной цепи препятствует агрегации звеньев М-Фт. Аналогичные результаты были получены и в ряде других работ [606]. ПХМС с более высокой молекулярной массой (порядка 14000—17000) легко реагирует с тетракис(4-гидроксифенокси)фталоцианином цинка(II) в присутствии метоксида натрия, давая полимер (3.5) с содержанием звеньев Zn-Фт 0,031 ммоль/г [3,49% (мас.)]. В этом случае реагирует 42% хлорметильных групп [607].

~ CH_2–CH~ | C_6H_4 | CH_2 | O | CO | М-Фт

(3.4) M = Cu^{2+}, Ni^{2+}

~ CH_2–CH~ | C_6H_4 | CH_2 | O | C_6H_4 | O | Zn-Фт

(3.5)

На аминированном ПС или ПААм (с анилиновыми заместителями) был иммобилизован тетрааминофталоцианин Co^{2+} при посредстве дихлорангидрида циануровой кислоты [комплексы (3.6) и (3.7)] [608]. Тетракарбоксифталоцианин Co^{2+} конден-

сировали с ПВА с помощью циклогексилкарбодиимида в ТГФ [комплекс (3.8)] [609]. Для закрепления этого же металлохелата был специально получен макропористый ССДВБ высокой степени сшивания с привитым ПВА [610]. В данном случае наблюдается два типа связывания: образование пептидных связей между ПВА и системой фталоцианиновых колец и координационное связывание Co^{2+} с группами NH_2.

(3.6) (3.7) (3.8)

Для иммобилизации М-Пр карбоксильные группы мезопорфирина-IX и мезогемина-IX превращали в изоцианатные и проводили взаимодействие со сшитыми полимерами, содержащими гидроксильные группы, такими как поли-2-гидроксиэтилметакрилат или сефадекс (с гидроксипропильными группами), в пиридине при комнатной температуре [611]:

Высокомолекулярные ПЭ и ПП с привитым ХМСт (степень прививки 15—30%) взаимодействуют с Co^{2+}-протопорфирином-IX в ДМФА в присутствии триэтиламина с образованием

эфирной связи, причем реагирует четверть хлорметильных групп [комплекс (3.9)] [612]. Mg^{2+}-Хлорофилл-b непосредственно присоединяется через свою формильную группу к аминогруппе сополимера, содержащего *п*-аминостирол, с образованием азометиновой связи [411]. $Fe^{2+,3+}$-Тетракис[*о*-(алкиламидофенил)]-порфирины были присоединены [613] к аминогруппам тройного блок-сополимера: полиэтиленгликоль — сополимер *п*-аминостирола и стирола — полиэтиленгликоль. Гем, содержащий 1-(3-аминопропил)имидазол (ближнее основание), а также гистидин (периферийное основание), взаимодействовал с поли-*п*-аминостиролом, образуя порфириновый полимер при небольшой степени включения (0,1%) [комплекс (3.10)] [614].

$\sim CH_2-CH\sim$ / C_6H_4 / CH_2 / O / CO / Co-Пр (3.9)

$\sim CH-CH_2-\ldots-CH-CH_2\sim$ / C_6H_5; C_6H_4 / CH_2 / NH / CO / NH–CH_2-CH_2–(имидазол) / CO / Fe-Пр–CO–NH–$(CH_2)_3$–N(имидазол) (3.10)

Показана возможность закрепления комплексов кобальта(II) с тетра(*п*-карбоксиметил)порфином, фталоцианином и протопорфирином на поверхности ПЭ с привитым ПХМС [615]. Такой подход особенно удобен для создания высокоэффективных катализаторов изомеризации квадрициклана в норборнадиен (см. гл. 8).

По реакции Фриделя — Крафтса фрагменты М-Фт были закреплены на поли(γ-бензил- *L*-глутамате) [616]:

$\sim NH-CH-CO\sim$ / CH_2 / CH_2 / $CO-O-CH_2-C_6H_4-CO-$М-Фт

В табл. 3.2 показано содержание металлофталоцианиновых групп в полимере. Непрореагировавшие низкомолекулярные металлохелаты могут быть отделены от реакционной смеси экстракцией хлороформом с последующим центрифугированием. Чистые ММХ от голубого до зеленого цвета получены путем многократ-

ТАБЛИЦА 3.2. *Содержание звеньев М-Фт, закрепленных на поли-(γ-бензил-L-глутамате)*

М	СП исходного полимера	Цвет	Содержание звеньев М-Фт, % (мол.)	М	СП исходного полимера	Цвет	Содержание звеньев М-Фт, % (мол.)
Fe^{3+}	1600	Зеленый	0,9	Ni^{2+}	1600	Зеленый	2,8
Fe^{3+}	1600	»	0,6	Ni^{2+}	1600	»	1,4
Fe^{3+}	240	»	0,4	Ni^{2+}	240	»	0,7
Fe^{3+}	240	»	0,2	Ni^{2+}	240	»	0,5
Co^{2+}	1600	Голубой	1,0	Cu^{2+}	1600	Голубой	1,3
Co^{2+}	1600	»	0,2	Cu^{2+}	1600	»	0,7
Co^{2+}	240	»	1,2	Cu^{2+}	240	»	0,9
Co^{2+}	240	»	0,2	Cu^{2+}	240	»	0,3

ного переосаждения метанолом из раствора в хлороформе. Этот метод позволяет получать ММХ с постоянным содержанием металлохелатных звеньев. Они растворимы в хлороформе, метиленхлориде, метиленбромиде, диоксане, дихлоруксусной кислоте, ДМФА и т. д. Полимеры, содержащие более 3% (мол.) металлохелатных звеньев, получены при увеличении содержания исходного М-Фт в смеси. Однако в этом случае получаются нерастворимые разветвленные и сшитые продукты. Интересно отметить, что закрепление фрагментов М-Фт практически не сказывается на конформации полимерной цепи (рис. 3.9), содержание α-спирали составляет ≈90%.

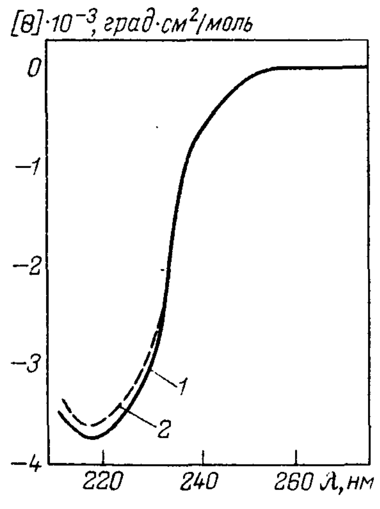


Рис. 3.9. КД спектры поли-γ-бензил-*L*-глутамата без *(1)* и со связанным фталоцианином никеля *(2)*

Довольно легко протекает иммобилизация ацетилацетонатов металлов на ХМСС. Например, $Ni(acac)_2$ и $Fe(acac)_3$ были закреплены на ХМСС в присутствии KI [617]:

$$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{Cl} + \text{M(acac)}_n \xrightarrow[18\ \text{ч}]{\text{ДМФА, 363–373 К}}$$

$$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C(C=O)(C—O)} \rightarrow \text{M}/n$$

Реакция конденсации с участием атомов кислорода координационного узла НМХ использована для связывания салицилалей никеля, кобальта и марганца с ПВА (А. с. СССР 285236) или сополимеров виниламина и ВПр [618]. Содержание металла в таких ММХ колеблется в пределах 2—3%, что соответствует присоединению НМХ к 10—15% (мол.) аминогрупп. Аналогичный подход применен для следующей реакции [602]:

~ CH₂–CH~ + Co-салицилальдегидный комплекс →

~ CH₂–CH~

Иногда для закрепления НМХ на полимерах используют ионную связь между функциональной группой полимера и периферийной группой металлохелата. Таким образом, например, были закреплены комплексы хлорида платины(II) с замещенными *о*-фенилендиаминами на ПВПр ($M = 9000$, 36000, 140000, 325000) [Пат. США 4405757; 619]:

$Z = -OH, -COOH, -SO_3H$

$n = 100-150$

Как и следовало ожидать, растворимость таких комплексов в воде значительно снижается с повышением молекулярной массы полимера.

Весьма эффективно использование полимеров, содержащих четвертичные атомы азота в основной [620, 621] и боковой цепях [622], для связывания кобальт(II)-фталоцианинтетрасульфоната, являющегося эффективным катализатором окисления тиолов (см. гл. 8). На ССДВБ, содержащем сульфонатные группы, был

закреплен дипиридильный комплекс иридия(III) [623]:

$$\sim C_6H_4-SO_3^-K^+ + [Ir(Dipy)_3(H_2O)]^{3+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim C_6H_4-SO_3^-[Ir(Dipy)_3(H_2O)]^{3+} + K^+$$

И, наконец, следует отметить взаимодействие трис(2,2′-дипиридил)рутения(II) с поли-*п*-стиролсульфонатом [624], происходящее за счет внешнесферных кооперативных процессов с образованием структур:

3.2.2. Превращение координационных полимеров в ММХ

Метод превращения координационных полимеров в ММХ заключается в предварительном получении координационного полимера с последующим переводом его в ММХ. Он был применен для получения комплексов металлов с полиоснованиями Шиффа [625]:

Основные недостатки этого способа сводятся к необходимости проведения реакции в суспензии (ввиду нерастворимости координационного полимера в органических растворителях) и возможном протекании ряда побочных реакций.

3.3. МЕТОДЫ СБОРКИ

3.3.1. Полимеризация

Полимеризация и сополимеризация металлохелатных мономеров (МХМ) является уникальным методом синтеза металлополимеров, у которых практически все хелатирующие фрагменты связаны с металлом [18, 19]. К настоящему времени в области синтеза МХМ достигнуты первые успехи и наметились основные направления дальнейших исследований [18, 19]. В то же время работы по изучению кинетики полимеризации таких систем и свойств образующихся ММХ стали проводиться лишь в последние годы. Так, впервые радикальная полимеризация диметилового эфира гемина была осуществлена в 1977 г. [626]. Показана [627] возможность полимеризации 4-ВП, комплексно-связанного с Ru^{2+} (комплексов *цис*-$[Ru(Dipy)_2(4\text{-ВП})X]^{n+}$, $n=1$, X=Cl; $n=2$, X=CO или 4-ВП), однако свойства получаемых полимеров описаны недостаточно. Поли-*п*-акрилоилоксифенилтрифенилпорфиринаты эрбия(III) и ванадила(II) получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров, причем данные элементного анализа показывают 100%-е замещение координационных мест ионом металла. В то же время обычным путем только половина хелатирующих фрагментов полимерного лиганда связывает ионы металлов [628]. Интересно отметить, что в отличие от исходного хелатного мономера ванадила со слабым обменным взаимодействием антиферромагнитного типа (величина θ в уравнении Кюри — Вейсса составляет −25 К) полученный на его основе полимер показывает сильное антиферромагнитное взаимодействие (θ= =−170 К). Это свидетельствует о том, что полимерные цепи играют важную роль в осуществлении магнитного взаимодействия.

Салицилальдиминовые хелаты меди(II) типа (3.11) — (3.13) были заполимеризованы в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН) при соотношении АИБН:МХМ=0,12:1 [629]. Скорость полимеризации ММХ оказалась намного ниже скорости полимеризации соответствующих салицилальдиминов (табл. 3.3). В то же

R = 4-CH_2=CH-C_6H_4- (3.11); 4-CH_2=C(CH_3)-COO-C_6H_4- (3.12);
CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH_2- (3.13)

ТАБЛИЦА 3.3. *Скорость полимеризации МХМ типа (3.11—3.13) и соответствующих салицилальдиминов*

Мономер	$W_{общ}\cdot10^5$, моль/л·с	$W_{уд}\cdot10^5$, $с^{-1}$	Мономер	$W_{общ}\cdot10^5$, моль/л·с	$W_{уд}\cdot10^5$, $с^{-1}$
(3.11)	0,23	2,10	Лиганд	9,26	18,89
Лиганд	2,59	5,28	(3.13)	0,0079	0,0718
(3.12)	1,95	17,73	Лиганд	0,34	0,69

время в ряде других работ вообще исключается возможность гомополимеризации медь(II)-хелатных мономеров. Например, оказались безуспешными попытки заполимеризовать метакроилацетонат меди(II) в присутствии самых различных инициаторов [630]. Низкая эффективность их гомополимеризации может быть следствием внутримолекулярного обрыва цепи по схеме

$$\sim CH_2-CH(\text{L}\text{—}\text{L}>M^{n+}) \longrightarrow \sim CH_2-\overset{+}{C}H(\text{L}\text{—}\text{L}>M^{(n-1)+})$$

Более детально изучен механизм электрохимической восстановительной полимеризации перхлоратных и гексафторфосфатных смешанно-лигандных хелатных мономеров рутения(II), осмия(II) и железа(II) [631—636]. Такие комплексы содержали хелатирующий фрагмент Dipy, Phen, трипиридил (TPy) и монофункциональный мономер 4-ВП, бис(4-пиридил)этилен, *транс*-4-стильбазол, N-(4-пиридил)акриламид и т. д. Первым актом электрохимической полимеризации является образование радикал-аниона, например по схеме

$$[Ru\,(Dipy)_2\,(L)_2]^{2+} + \bar{e} \rightleftarrows [Ru\,(Dipy)\,(Dipy^{\overline{\cdot}})\,(L)_2]^{+} + \bar{e} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Ru\,(Dipy^{\overline{\cdot}})_2\,(L)_2]^{0}$$

L — монофункциональный мономер.

Полимеризация индуцируется одноэлектронным восстановлением, основанным на внутримолекулярном окислительно-восстановительном равновесии, включающем термодинамически менее предпочтительный изомер, в котором электрон локализован на L:

$$[Ru\,(Dipy)\,(Dipy^{\overline{\cdot}})\,(L)_2]^{+} \rightleftarrows [Ru\,(Dipy)\,(Dipy^{0})\,(L)\,(L^{\overline{\cdot}})]^{+}$$

Экспериментально такую полимеризацию проводят путем многократного циклического изменения потенциала электрода (платинового, стеклоуглеродного и т. д.) вблизи значения, соответствующего восстановлению лиганда, при этом поверхность электрода покрывается ровной пленкой полимера. Аналогичным образом полимеризуют МХМ, в которых винильная группа связана с хелатирующим фрагментом, например комплексы Zn^{2+}, Ru^{2+}, Ir^{1+} с 4-винил-4′-метил-2,2′-дипиридилом [637—640]. В этом случае эффективность пленкообразования (число молей полученного полимера на моль исходного МХМ) значительно повышается.

На примере комплексов кобальта, железа и рутения с различными винильными производными TPy изучена зависимость скорости полимеризации от числа винильных групп в МХМ и их положения относительно координированных атомов азота [641]. В частности показано, что увеличение числа винильных групп в комплексе приводит к значительному повышению скорости полимеризации, как это сообщалось и в других работах [18]. Кроме того, введение винильной группы в α-положение пиридинового кольца по отношению к координированному атому азота препятствует процессу полимеризации МХМ:

MX_n $CH=CH_2$

Следует отметить, что аналогичные металлополимерные покрытия можно получить и другим способом: нанесением раствора МХМ на поверхность электрода с последующей термической полимеризацией металломономера. Эффективность такого подхода показана на примере толуолсульфонатной (Tos) соли 5,5′-бис-[(3-акрилоил-1-пропокси)карбонил]-2,2′-дипиридилрутения (II) [642—645]:

$H_2C{=}HC{-}C(O)OH_2CH_2CO{-}C(O){-}$(bipy)$-C(O){-}OCH_2CH_2OC(O){-}CH{=}CH_2$ Ru $]^{2+}$ Tos_2^-

Совместная полимеризация МХМ с традиционными мономерами является более распространенной, чем их гомополимеризация. Сополимеры, содержащие в своем составе комплексно-связанные соединения редкоземельных металлов (Eu^{3+}, Tb^{3+}), были получены сополимеризацией с ММА в блоке или метаноле МХМ типа (3.14) — (3.19) [646]. Интересно отметить, что природа лиганда L оказывает значительное влияние на интенсивность флуоресценции полученных сополимеров. В частности, для комплексов эрбия установлен следующий порядок интенсивности: (3.16)>(3.14)>(3.15), а для комплексов европия: (3.19) ≳ (3.18) > (3.17). Кроме

H_3C $CH=CH_2$ ML_n

M = Tb^{3+}, L = Dipy (3.14), Phen (3.15), Tpy (3.16);

M = Eu^{3+}, L = Dipy (3.17), 1-фурил-4-трифторацетилацетон (3.18), дибензоилметан (3.19)

того, интенсивность флуоресценции сополимеров значительно выше флуоресценции смеси исходных мономеров, что свидетельствует о тушении флуоресценции двойной связью, присутствующей в МХМ.

Радикальная сополимеризация со Ст, ММА, 4-ВП осуществлена также в случае комплексов 4-ВП с соединениями рутения: *цис*-[Ru (Dipy)$_2$(4-ВП)Cl]ClO_4, цис-Ru(Dipy)$_2$(4-ВП)$_2$] $(ClO_4)_2$. Оказалось, что сополимеры на основе комплексов Ru^{2+}, содержащих одну молекулу 4-ВП, растворимы в дихлорметане и метаноле, в то время как продукт сополимеризации [Ru (Dipy)$_2$ × (4-ВП)$_2$] $(ClO_4)_2$ (сомономер 4-ВП, исходное соотношение [4-ВП] : [МХМ] = 20) нерастворим в органических растворителях ввиду сшивания полимерных цепей через атомы Ru [627; заявка ФРГ 1937225]:

(Dipy)$_2$Ru^{2+}

Однако влияние MX_n значительно ослабевает при увеличении соотношения [4-ВП] : [МХМ] до 200, в результате чего образуется растворимый продукт.

Метод полимеризации МХМ позволяет получать ММХ, отличные по строению от тех соединений, которые образуются при взаимодействии MX_n с ХМЛ [637]. Например, сополимеризация 4-ВП с комплексом рутения на основе 4-винил-4′-метил-2,2′-дипиридила не сопровождается миграцией группировки [Ru (Dipy)$_2$]$^{2+}$:

CH$_3$ N N N Ru^{2+} → N N N Ru^{2+} H$_3$C N

В то же время эта группировка связывается через пиридиновые атомы азота в случае сополимера 4-ВП и 4-винил-4′-метил-

2,2′-дипиридила:

$$\xrightarrow{+\ Ru(Dipy)_2Cl_2} \ldots \rightarrow Ru(Dipy)_2^{2+}$$

К сожалению, в большинстве работ по сополимеризации МХМ не рассматриваются кинетические аспекты сополимеризации. Также без детализации механизма описана сополимеризация МХМ — европий [2-(4′-винилбензоил)-бензоат]-ди(2-бензоилбензоата) со Ст с образованием продукта (3.20):

(3.20)

Характерно, что этот металлополимер отличается высокой интенсивностью флуоресценции, которая пропорциональна содержанию металла, в отличие от комплексов, полученных взаимодействием $EuCl_3$ с макролигандами, содержащими 2-карбоксибен-

Рис. 3.10. Зависимость интенсивности флуоресценции от содержания Eu в комплексах (3.20) *(1)*, (3.21) *(2)* и (3.22) *(3)*

зоильные (3.21) или 2-карбоксинафтоильные (3.22) группы (рис. 3.10) [184]. Аналогичным образом был сополимеризован с ММА и мономер Eu^{3+} с 1-(*n*-винилфенил)-3-фенил-1,3-пропандионом [646].

Радикальная сополимеризация МХМ (комплекс $Co^{2\pm}$ с N,N′-бис [4′-(*n*-винилбензилокси) салицилальдегид]-1,2-диаминоциклогексаном) со Ст и ДВБ приводила к образованию продукта тройной сополимеризации, в котором на одно звено МХМ приходилось 20 звеньев Ст и ДВБ [647].

В отличие от этих работ качественного характера детально проанализирована [648] сополимеризация со Ст, АН, ММА или АК (мономер M_1) металлохелатных мономеров (мономер M_2), представляющих собой комплексы Cu^{2+} с пирролилметилениминостиролом (ПИС) типа (3.23) или Co^{3+} с пирролилметилениминопропеном (ПИП) типа (3.24):

(3.23) (3.24)

Как видно из рис. 3.11, мольная доля мономера M_2 в образующихся сополимерах выше для МХМ, чем для его «безметалльного» аналога. Реакционная способность сомономера возрастает в результате введения в него металла (табл. 3.4), что является

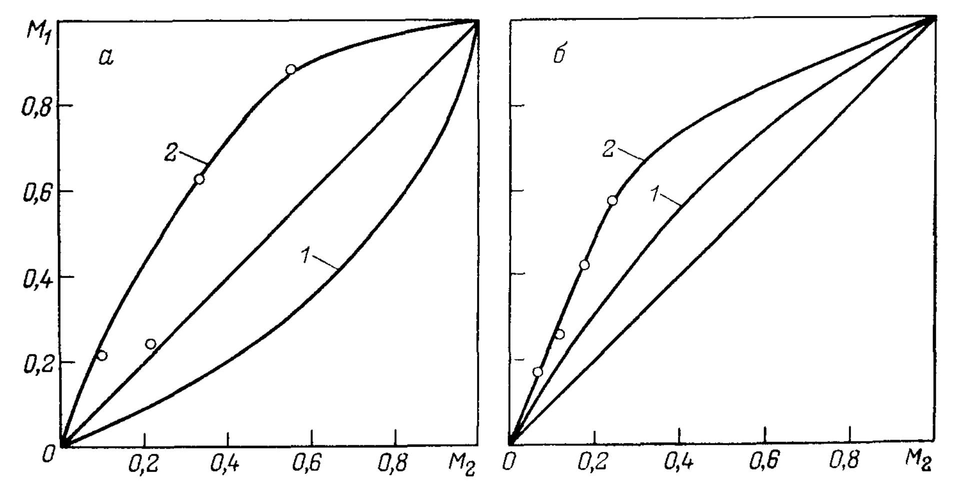


Рис. 3.11. Диаграммы составов: *а* — при сополимеризации АН с ПИП (*1*) и (3.24) (*2*); *б* — при сополимеризации Ст с ПИС(*1*) и (3.23) (*2*)

ТАБЛИЦА 3.4. *Сополимеризационная активность МХМ*

M_1	M_2	r_1	r_2
АН	ПИП	2,30	0,40
АН	(3.24)	0,86	8,60
Ст	ПИС	0,50	1,80
Ст	(3.23)	0,45	6,90

сравнительно редким случаем в полимеризации и сополимеризации металлсодержащих мономеров [18]. Кроме того, в сополимеризации участвует лишь одна или две группы из трех, координированных с Co^{3+} (одна кратная связь сохраняется и в сополимере). В случае хелата Cu^{2+} в процессе участвуют обе винильные группы. Однако инициирование МХМ типа (3.23) протекает сложным путем. Первичный радикал сначала атакует винильную группу мономера, а затем свободный электрон переносится из винильной группы на центральный ион металла. Этому способствует наличие цепи сопряжения [648], причем в случае длинной копланарной π-электронной системы рост цепи протекает только после полного восстановления Cu^{2+} до Cu^{1+}. При этом происходит β-элиминирование протона от винильной группы и его присоединение к атому азота пиррольного кольца:

Такой механизм инициирования подтверждается результатами исследования взаимодействия дифенилпикрилгидразида (ДФПГ) с комплексами меди, согласно которым скорость взаимодействия со стабильным радикалом выше в случае комплексов с сопряженными лигандами, чем с несопряженными (рис. 3.12).

Значительно менее изученной является сополимеризация макроциклических МХМ. Так, безуспешными оказались попытки сополимеризовать гемин с ВПр и ВИА [649]. Сомономеры для этих целей классифицированы по значению параметра *Q* (резо-

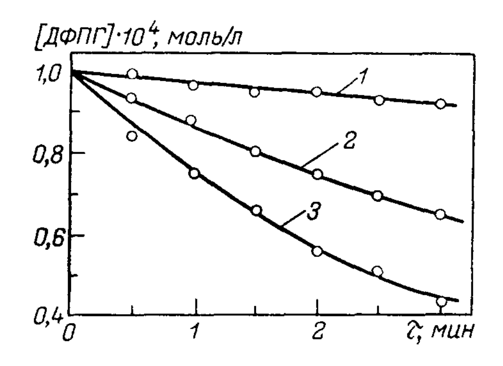


Рис. 3.12. Зависимость скорости редокс-реакции ДФПГ с различными соединениями Cu^{2+} ($[Cu^{2+}]=1\cdot10^{-4}$ моль/л; ТГФ, 308 К)
1 — $CuCl_2$; *2* — Cu (ПИП)$_2$; *3* — Cu (ПИС)$_2$

нансная стабилизация мономера в ходе сополимеризации). Мономеры с высоким значением *Q* (Ст, ММА, ААм, π-сопряженные мономеры) сополимеризуются с гемином и его диметиловым эфиром, причем в ходе сополимеризации Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} [649, 650]. Содержание гемина в сополимере со Ст в основном согласуется с составом смеси мономеров (табл. 3.5). С увеличением отношения [МХМ] : [Ст] уменьшаются выход, молекулярная масса и вязкость полимера, что связано с влиянием металлопорфирина на передачу цепи (коэффициент передачи цепи $C_s=2{,}3$).

В то же время сополимеризация с участием несопряженных мономеров (с низким значением *Q*) не происходит вследствие присоединения радикала к гемину с образованием стабильных аддуктов. Интересно, что несопряженные мономеры могут быть сополимеризованы с гемином в присутствии сопряженных как третьего сомономера, например с образованием тройного сополимера гемин — ВИА — Ст [626, 649, 650]. Описана сополимеризация гемина с ВПр под действием γ-облучения ^{60}Co или с 2-гидроксиэтилметакрилатом в буферном растворе (Na_2CO_3 — $NaHCO_3$, pH = 10) [651]. МХМ, полученный взаимодействием тетра-*п*-аминопорфирината ацетата марганца с хлорангидридом акриловой кислоты, легко сополимеризуется с ММА или 4-ВП

ТАБЛИЦА 3.5. *Радикальная сополимеризация стирола с гемином* [650] и его диметиловым эфиром** [649]*

Тип порфирина	Содержание порфирина, % (мол.): в смеси мономеров	Содержание порфирина, % (мол.): в полимере	Выход полимерв, %	$\bar{M}_n\cdot10^{-4}$	$[\eta]\cdot10^2$, л/г
—	0	0		12,3	
Диметиловый эфир гемина	0,025	0,1		8,3	
	0,05	0,12		5,9	
	0,125	0,31		3,0	
Гемин	0,49	0,53	75,6		9,96
	1,95	1,94	60,7		8,66
	3,44	3,31	41,7		7,65

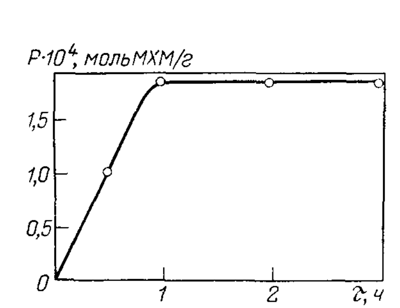
* Сополимеризация в массе с АИБН, 333 К.
** Сополимеризация в пиридине с АИБН, 358 К.

с образованием растворимых металлополимеров [652]. Тетра(*п*-винил)бензиловые эфиры двуядерного Mg^{2+}-хлорофилла сополимеризуются по катионному механизму (эфират BF_3) с α-метилстиролом [411]. В результате сополимеризации винилпорфириновых мономеров Co^{2+}, Fe^{2+} и Ni^{2+}, имеющих одну или две боковые винильные группы, с ААм и МБА происходит формирование трехмерной структуры с одновременной иммобилизацией металломономера в объеме полимерного геля [653]. Параметры такой сетчатой структуры легко регулируются соотношением мономеров.

Примером сополимеризации металлофталоцианиновых мономеров может служить сополимеризация 9-винилкарбазола с тетракис[2-(метакрилоилокси)этил]кобальтфталоцианинтетракарбоксилатом [654].

Сополимеризация различных МХМ друг с другом является одним из перспективных направлений в синтезе разнометалльных (гетерометаллических) ММХ, однако сведения в этой области крайне ограничены. Например, описана электрохимическая сополимеризация [Ir (4-винил-4′-метил-2,2′-дипиридил) (ЦОД)]$^{+}$ (где ЦОД — 1,5-циклооктадиен) с [Ru (4-винил-4′-метил-2,2′-дипиридил)$_3$]$^{2+}$ на платиновом электроде при потенциалах от —0,5 до 1,15 В [640]. Интересно отметить, что рутениевый хелат в этих условиях не полимеризуется и сополимеризация инициируется анион-радикалами из комплекса иридия.

Данных о прививочной полимеризации МХМ крайне мало. Основные кинетические закономерности прививочной полимеризации подобны тем, которые установлены для металлосодержащих мономеров [18]. Так, активность акрилатов переходных металлов [655, 656] и их комплексов с Dipy и Phen [657] в прививочной полимеризации возрастает в ряду $Cr < Ni < Co$. Наличие в ИК спектрах металлополимеров полосы поглощения при ≈1640 см$^{-1}$ показывает присутствие некоторого числа не-



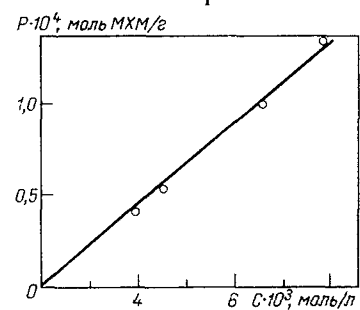


Рис. 3.13. Кинетическая кривая выхода привитых полимеров комплекса палладия (II) с енаминокетоном на ПЭ [этилацетат, [МХМ] = 0,04 моль/л; *D* = = 200 кДж/кг, *I* = 1 Дж/(кг·ч)]

Рис. 3.14. Концентрационная зависимость выхода привитых полимеров комплекса палладия (II) с дикетоном на ПЭ [этилацетат, 1 ч, *D* = 200 кДж/кг, *I* = 1 Дж/(кг·ч)]

заполимеризованных винильных групп МХМ. Вероятно, в прививочной полимеризации МХМ, содержащих две или три винильные группы, некоторые из групп не участвуют. На примере хелатных мономеров палладия(II) с дикетоновыми и енаминокетоновыми лигандами показано, что прививочная полимеризация практически заканчивается в течение 1 ч (рис. 3.13) [658, 659]. В данном случае наблюдается линейная зависимость между скоростью полимеризации и концентрацией МХМ в растворе (рис. 3.14).

3.3.2. Поликонденсация

Одним из наиболее распространенных подходов в методе сборки является поликонденсация. Например, взаимодействием дикетонов и диаминов при 393 К в присутствии $CoCl_2$, $NiCl_2$ или $CuCl_2$ получают [660] высокомолекулярные основания Шиффа с ионами металлов в виде макрохелатов. Взаимодействие ацетатов Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} с 1,4-дигидроксиантрахиноном и диаминами $NH_2(CH_2)_nNH_2$ ($n=2,6$) в растворе с последующим удалением растворителя и нагреванием продуктов до 463 К приводит к ММХ [285]. Аналогичным образом протекает реакция 4,4′-метилендисалицилового альдегида (или 2,5-дигидрокситерефталальдегида), диамина и ацетатов Ni^{2+} или Co^{2+} [602]:

$$+ M(CH_3COO)_2 \rightarrow$$

ММХ типа (3.25) получены межфазной конденсацией комплексов металлов с N,N′-бис(2,4-дигидроксибензофенон)этилендиамином и хлорпроизводных органических кислот [661]:

(3.25)

Диметилглиоксиматный комплекс кобальта на полимерном но-

сителе (3.26) может быть получен, например, по реакции [662]

$$\sim CH_2{-}CH\sim \text{(пиридин)} \rightarrow Co(DH)_2 \qquad (3.26)$$

Здесь $ДН_2$ — диметилглиоксим.

Методы сборки используются и для получения хелатных металлоорганических соединений на полимерных носителях. Так, комплекс, включающий *транс*-бис-связи Pd — C, образуется [663] при взаимодействии K_2PdCl_4 с производными 2,6-пиридинпропаноата в присутствии П4ВП или сополимера Ст и 4-ВП по схеме

$$K_2PdCl_4 + \text{2,6-}(HCR_2{-}H_2C)_2C_5H_3N + \text{П4ВП} \longrightarrow$$

ММХ были получены при двух различных температурах: 298 и 360 К. Оказалось, что ММХ на основе П4ВП, полученные при 298 К, имеют ярко-желтый цвет и хорошо растворяются в этаноле, а полимер, полученный при 360 К, был темно-желтым и незначительно растворялся в этаноле. В то же время палладиевый хелат на основе сополимера Ст и 4-ВП легко растворялся как в этаноле, так и в хлороформе независимо от температуры получения. Степень координации, определенная из данных элементного анализа и ЯМР спектров, во всех случаях составляла в среднем 25%.

Метод поликонденсации с участием сформированных металлохелатов можно проиллюстрировать следующей интересной схемой превращений, включающей конденсацию комплекса Pd^{2+} с

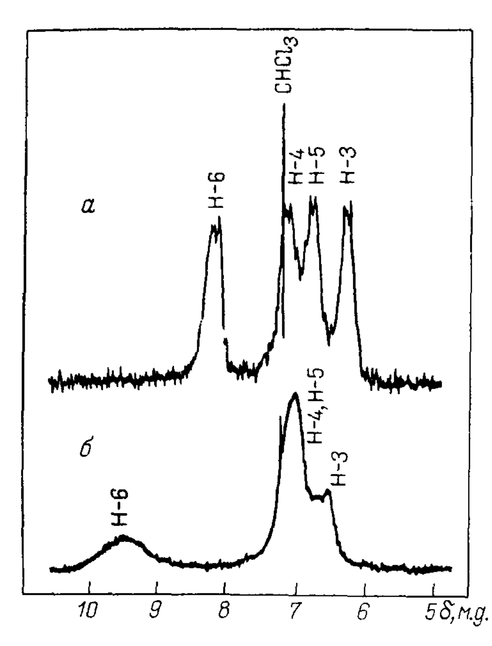
толуолдиизоцианатом [104]:

Аналогичным образом получены ММХ, содержащие звенья дибензо-18-крауна-6, комплексно-связанные с $Co(CH_3COO)_2$ [578].

Метод поликонденсации широко используется для получения полимерных металлофталоцианинов. Детальный анализ используемых реагентов, основных приемов, свойств и структуры получаемых металлополимеров проведен в ряде обзоров [31, 417, 418, 664]. Менее изученным является синтез полимеров металлопорфиринов по реакции поликонденсации. Так, описана самоконденсация мезо-тетраметилпорфирината никеля(II), причем выход полимера составляет 21% [665]. Реакция этого М-Пр с альдегидами или ацеталями приводит к металлополимеру с выходом менее 30% [665]. Для других М-Пр получены только димеры и тримеры [666].

3.3.3. Закрепление металлохелатов на полимерах через металл

Эффективный путь получения ММХ — взаимодействие полимеров или сополимеров со сформированным хелатом переходного металла, происходящее без разрушения хелатного узла. Такое закрепление осуществляется путем координационного или ионного связывания металла с функциональными фрагментами полимерных носителей. Координационная связь металла с макромолекулярным лигандом реализуется в случае полимеров, содержащих основные группы с σ-донорными или π-акцепторными свойствами. Координационная химия таких лигандов близка к химии низкомолекулярных аксиальных лигандов. Так, при иммобилизации $Co(acac)_2$ на П2ВП [667] атомы азота боковой цепи макромолекулы координируются с низкомолекулярным комплексом и наблюдается быстрый химический обмен между закомплексованным и незакомплексованным состояниями боковой цепи П2ВП (рис. 3.15). На растворимость и структуру таких ММХ влияют степень координации в комплексе, степень полимеризации ли-



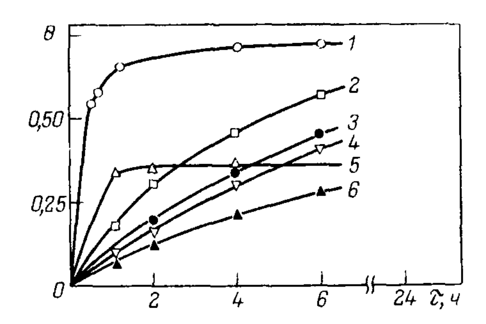


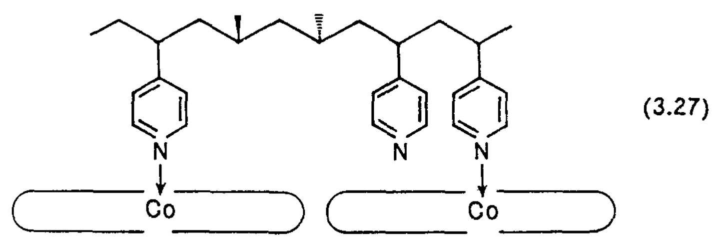
Рис. 3.16. Кривые образования ММХ ([хелат] = 0,05 моль/л, [хелат] : [L] = = 1, растворитель C_2H_5OH — H_2O, 353 К):

1 — [Co (acac)$_2$ (П4ВП) NO_2];
2 — [Co (en)$_2$ ПЭИCl] Cl_2;
3 — [Co (en)$_2$ (П4ВП) Cl] Cl_2;
4 — [Co (en)$_2$ (КП4ВП) Cl] Cl_2 ($R = CH_3$);
5 — [Cr (en)$_2$ (П4ВП) Cl] Cl_2;
6 — [Co (en)$_2$ (КП4ВП) Cl] Cl_2 ($R = CH_2C_6H_5$)

Рис. 3.15. Влияние добавки Co (acac)$_2$ на спектр ПМР П2ВП при 100 МГц в $CDCl_3$:

а — [П2ВП] = 0,314 моль/л; *б* — [П2ВП] = 0,314 моль/л, [Co (acac)$_2$] = 0,043 моль/л

ганда, количество и тип присутствующих в растворе противоионов. В частности, хелат Co^{2+} объемистый (диаметр около 10 Å), поэтому при его координации даже с образованием наиболее плотной упаковки некоторые звенья П4ВП остаются некоординированными по стерическим причинам (3.27).



(3.27)

Вычисленная максимальная степень координации П4ВП составляет 0,63, что близко к экспериментальным значениям (рис. 3.16). Подобный комплекс имеет жесткую стержнеобразную структуру и поэтому подвижность хелатов Co^{3+} значительно меньше, чем у мономерных аналогов [32]. Уменьшение *g*-фактора в спектре ЭПР комплекса *цис*-[Cr (en)$_2$ (П4ВП) Cl] Cl_2 с возрастанием степени координации указывает на снижение симметрии Cr^{3+}-комплекса (D_{4h}) [15]. Такое нарушение анизотропии обусловлено стерическими препятствиями как П4ВП, так и закрепленных хелатов. Объемистые хелатирующие лиганды препятствуют обменному взаимодействию между ионами хрома (III), хотя

они координированы вдоль цепи П4ВП в высокой концентрации [32]. Температура диссоциации координационной связи возрастает с увеличением степени координации (рис. 3.17) [668]. Эти данные свидетельствуют о более прочной связи металла с полимером, чем с низкомолекулярным лигандом.

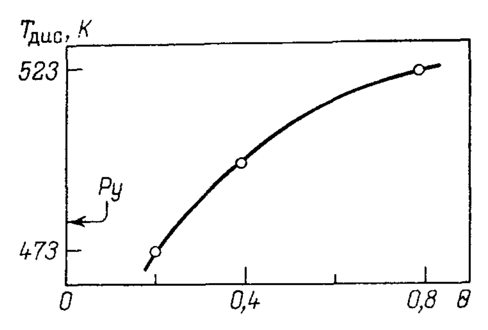


Рис. 3.17. Изменение температуры диссоциации координационной связи между П4ВП и Co^{3+}-хелатом в зависимости от степени координации

Комплексообразование для П4ВП с меньшей степенью полимеризации протекает легче [669] и скорость комплексообразования для частично кватернизированного поли-4-винилпиридина (КП4ВП) меняется в ряду $R = H > CH_3 > CH_2C_6H_5$ (см. рис. 3.16), что обусловленно стерическими препятствиями полимерных лигандов [670]. По значению рассчитанной константы равновесия реакции лигандного обмена пиридинсодержащие лиганды располагаются в ряд: Ст-со-4ВП (13—50% 4ВП) > Py > Ст-со-4ВП (10% 4ВП) > П4ВП [668].

$$Cl\cdot Co(DH)_2\cdot DMФA + L \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cl\cdot Co(DH)_2\cdot L + DMФA \qquad (3.1)$$

$$K = \frac{[Cl\cdot Co(DH)_2\cdot L][DMФA]}{[Cl\cdot Co(DH)_2\cdot DMФA]\cdot[L]}$$

Значения константы равновесия реакции лигандного обмена (ДМФА, 293±0,5 К) приведены ниже (соответствующее значение для пиридина равно $0{,}68\cdot10^5$ л/моль):

Содержание звеньев 4ВП в Ст-со-4ВП	9,8	13	24	32	41	53	100
$K\cdot10^{-5}$, л/моль	0,45	1,0	1,2	1,4	1,9	1,5	0,85

В П4ВП расстояние между пиридиновыми фрагментами такое небольшое, что не все группы 4ВП могут выступать в качестве лигандов из-за стерических препятствий координированных кобалоксимов. Для сополимеров, содержащих 13—53% фрагментов 4ВП, в которых стерическими препятствиями между кобалоксимами можно пренебречь, константы равновесия больше, чем для низкомолекулярных лигандов. Об этом же свидетельствуют рассчитанные термодинамические параметры реакции лигандного обмена (табл. 3.6).

Аналогичные выводы были получены [671] и при изучении комплексообразования метилаквакобалоксима с пиридинсодержа-

щими лигандами:

$$CH_3Co\,(ДН)_2H_2O + L \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_3Co(ДН)_2L + H_2O$$

При этом константы образования, полученные кинетическим и спектрофотометрическим методами, хорошо согласуются между собой (табл. 3.7). В этом случае константа образования уменьшается в следующем ряду: 4-этилпиридин > П4ВП > КП4ВП(25) > > КП4ВП(61), где цифры в скобках обозначают степень кватернизации. Этот порядок согласуется с повышением стерических препятствий и плотности положительного заряда полимерного лиганда.

ТАБЛИЦА 3.6. *Термодинамические параметры реакции лигандного обмена**

Лиганд	ΔF, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, э. е.
Пиридин	—27,2	—14,2	10
П4ВП	—22,2	—8,0	12
Ст-со-4ВП**	—29,3	—6,3	19

* Растворитель ДМФА, 293±0,5 К.
** Содержание звеньев 4ВП 32%.

ТАБЛИЦА 3.7. *Константы скорости и комплексообразования для реакции метилаквакобалоксима с пиридиновыми лигандами*

Константа	Лиганд			
	4-этилпиридин	П4ВП	КП4ВП(25)	КП4ВП(61)
K*, л/моль	$3{,}5\cdot10^3$	$1{,}7\cdot10^3$	$5{,}3\cdot10^2$	95
k_1*, л/(моль·с)	20	18	8,4	2,5
k_{-1}*, 1/с	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$9{,}9\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$
k_{-1}**, 1/с	$5{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$
K**, л/моль	$3{,}3\cdot10^3$	$1{,}8\cdot10^3$	$4{,}9\cdot10^2$	$1{,}4\cdot10^2$

* Определено кинетическим методом в водном метаноле (3:7 об.), μ=0,05 моль/л, pH=8,0, T=298 К.
** Определено спектрофотометрическим методом.

Отметим, что в большинстве случаев хелаты Co^{3+} моноаксиально координированы, в связи с чем отсутствует межмолекулярное сшивание. Если же ММХ получают методом возникающих реагентов [672] или условия синтеза достаточно жесткие [673], то полимерный лиганд сшивается Со-хелатами. Хелаты Co^{2+} как моно-, так и диаксиально координированы, в то время как с низкомолекулярным аналогом (Ру) образуются лишь моноаксиальные аддукты. Образование диаксиальных комплексов более предпочтительно благодаря выигрышу энтропии или полимерному хелатному эффекту (см. разд. 4.3).

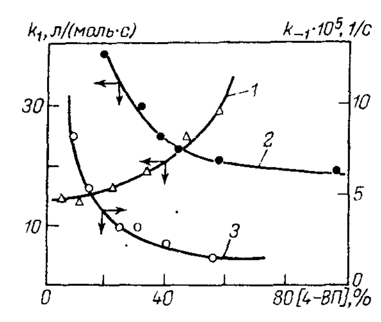


Рис. 3.18. Зависимость констант скоростей прямой k_1 и обратной k_{-1} реакций от содержания фрагментов 4ВП в сополимере в бензоле *(1)* и ДМФА *(2, 3)*; [L]:[Co] = 10, [Co] = 6,11·10^{-4} **моль/л,** 293 ± 0,5 К

Важная роль отводится и природе растворителя. Например, взаимодействие в системе $CoCl_3(en)_2$-поли(N-винил-2-метилимидазол) в смеси H_2O—C_2H_5OH с повышением содержания этанола от 0 до 10% (мас.) сопровождается уменьшением термодинамических параметров ΔF^0 с 46,5 до 43,6 кДж/моль, ΔH^0 — с 97,2 до 41,5 кДж/моль, ΔS^0 — с 39,3 до 11,3 э. е. [674]. Растворитель оказывает существенное влияние и на константы скоростей прямой k_1 и обратной k_{-1} реакции лигандного обмена (рис. 3.18). Это объясняется изменением конформации полимерного лиганда в зависимости от природы растворителя, поэтому скорость реакции лигандного обмена кобалоксимов с полимерными лигандами, такими как Ст-со-4ВП, можно контролировать изменением конформации макролиганда.

Взаимодействие *цис*-$Ru(Dipy)_2Cl_2$ с П4ВП в метаноле в течение 50—60 ч приводит к образованию комплекса $[Ru(Dipy)_2L_2]Cl_2$ (3.28), а при добавлении пиридина на стадии синтеза — комплекса $[Ru(Dipy)_2LPy]Cl_2$ (3.29) [675]. Эти комплексы имеют различные свойства и строение, несмотря на однотипную шестикоординационную структуру ионов Ru^{2+} в обоих соединениях. В частности, комплекс (3.28) является внутримолекулярным и растворимым в воде, а комплекс (3.29) — нерастворимым из-за сильного меж-

(3.28)

(3.29)

молекулярного взаимодействия. Комплексообразование сопровождается батохромным сдвигом на ≈10 нм λ_{max} в УФ спектре полимерного комплекса за счет стерических эффектов полимерной цепи. Аналогичные закономерности установлены и в системах $[Ru(Dipy)_2]^{2+}$ — Ст-со-4ВП [570, 571].

Интересный эффект был отмечен при изучении взаимодействия CuX^{n-}, где X — ЭДТА (3.30) или N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N, N′, N′-триацетат (3.31) с КП4ВП с образованием

комплексов структуры (3.32) [671]:

(3.32)

Константы образования [водный метанол (1:1 об.), $\mu = 0{,}1$ моль/л, $pH = 8{,}0$, $T = 298$ К] комплексов (3.32) [числитель — при использовании (3.30), знаменатель — (3.31)] приведены ниже:

Лиганд	4-Этилпиридин	П4ВП	КП4ВП(20)	КП4ВП(25)	КП4ВП(61)
K, л/моль	72/70	60/48	123/—	—/870	240/110

Значения этих констант повышаются с увеличением степени кватернизации, несмотря на то, что стерические препятствия в этом случае должны возрастать. Очевидно, это обусловлено электростатическим эффектом: локальная концентрация CuX^{n-} должна возрастать с повышением степени кватернизации благодаря кулоновскому взаимодействию между поликатионом и CuX^{n-}. Причем повышение заряда исходного хелата меди увеличивает его сродство к поликатиону и соответственно в этом ряду повышаются и константы образования.

Наиболее детальные исследования были проведены по закреплению на полимерах металлопорфиринов и металлофталоцианинов, характеризующихся ярко выраженной способностью к дополнительной координации (экстракоординации) плоским комплексом лигандов, заполняющих пятое и шестое координационные места во внутренней координационной сфере [59, 60]. Обзор использованных для этих целей макролигандов приведен в работах [15, 31, 32]. Здесь же отметим наиболее интересные примеры.

Как правило, в комплексах гемина четыре планарных координационных места иона железа(III) заняты порфириновыми атомами азота, пятое (аксиальное) — атомом азота полимерного лиганда, а шестое — ионами Cl^- или OH^-. В случае же гема шестое координационное место может быть свободным или же слабо занятым молекулами растворителя (ДМФА, H_2O) [676]. Для комплексов гема с сополимерами 1-ВПр пятикоординационное состояние железа доказано специальными исследованиями [651, 667]. Для сополимеров ВИА число аксиально координированных лигандов составляет ≈ 2 и убывает с уменьшением содержания 1-ВИА в сополимере (табл. 3.8). Наблюдается благоприятный вклад энтропийного фактора, связанный с высокой кажущейся кон-

ТАБЛИЦА 3.8. *Параметры комплексообразования гема с ПВИА и ВИА-со-ВПр*

Лиганд	θ	K, л/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, э. е.
ПВИА	1,6	$1{,}6\cdot10^{1}$	—	—
ВИА-со-ВПр(50)*	1,3	$3{,}1\cdot10^{4}$	−16,8	7,3
ВИА-со-ВПр(20)*	1,2	$3{,}2\cdot10^{4}$	—	—
ВИА-со-ВПр(10)*	0,9	$4{,}1\cdot10^{4}$	−22,6	3,1
1-Этилимидазол	1,3	4,8	−23,0	−10

* Цифры в скобках — содержание ВИА в сополимере (в %).

центрацией функциональных групп в полимерной матрице [651]. Поэтому в большинстве случаев константа образования ММХ в 10^2—10^4 раз больше соответствующей величины для низкомолекулярных аналогов. Однако следует отметить, что для комплекса Co^{2+}-этиопорфирина с П4ВП полученное значение K (80 ± 5 л/моль при 298 К в ДМФА) оказалось меньше соответствующей величины (616 ± 30 л/моль) для комплекса с пиридином. Это, очевидно, обусловлено стерическими препятствиями при координации громоздкой и жестковязанной молекулы М-Пр полимерным лигандом [678]. Важное значение имеет также гидрофобное взаимодействие М-Пр с макролигандом. Это наглядно было показано на примере комплексообразования гема с водорастворимыми полимерами — полиэтиленоксидом (ПЭО), ПВС и ПВПр [679]. Оказалось, что равновесие между моно- и димерной формами, имеющееся в водном растворе гема, полностью смещается в сторону мономерной формы при высокой концентрации полимерного лиганда. Причем этот эффект возрастает при увеличении гидрофобности полимера в ряду ПВПр > ПЭО > ПВС, на

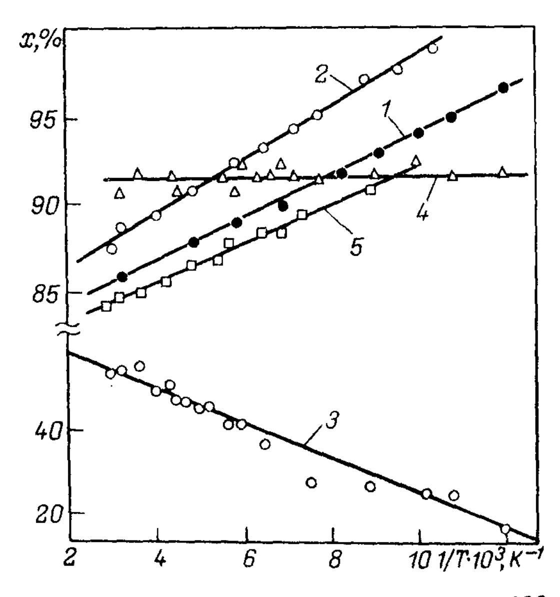


Рис. 3.19. Содержание высокоспинового комплекса гема:
1 — Ру — гем; *2* — П4ВП — гем; *3* — КП4ВП — гем; *4* — КП4ВП — гемин; *5* — Ру — гем, встроенный в ПС

основании чего был сделан вывод о наличии гидрофобного взаимодействия гема с полимером.

Стабилизация металлопорфириновой структуры может быть также связана [679] с дополнительной координацией полимерного основания с функциональными группами гемина, например за счет аксиальных и основных лигандов. Несмотря на однотипное строение комплексов гема и гемина с различными полимерными лигандами, природа макролиганда оказывает значительное влияние на равновесие между высшим и низшим спиновыми состояниями (рис. 3.19) [680]. Этот вывод подтверждается также тем, что спиновое состояние гемина не меняется, если его комплекс с пиридином вводится в неспособный к координации ПС (см. рис. 3.19.)

Степень координации металлохлорофиллинов ($M=Co^{3+}$, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) с КП4ВП также оказалась равной единице [681]. Константа образования этих комплексов составляла $\approx 10^3$ л/моль, т. е. была больше, чем для низкомолекулярных аналогов и мало зависела от природы металла. По всей видимости, стабильность комплексов металлохлорофиллинов с КП4ВП определяется электростатическим связыванием между карбоксилат-анионом НМХ и четвертичным катионом пиридиния в цепи КП4ВП. Для незаряженного ПВПр его комплексообразование с хлорофиллином меди(II) сопровождается образованием водородных связей, приводящих к резкому повышению вязкости раствора [682].

Координационное полимерное связывание металлофталоцианинов исследовано с использованием таких полимерных лигандов, как ПЭИ [683], ПААм, модифицированный дипропилентриамином [683], ПВА [609, 683, 684] и др. В данном случае также наблюдается пятикоординационная структура образующихся ММХ [609, 685]. Кроме того, комплексообразование с полимерными лигандами приводит к значительному смещению равновесия мономер $\rightleftarrows$ димер в растворах М-Фт в сторону мономерной

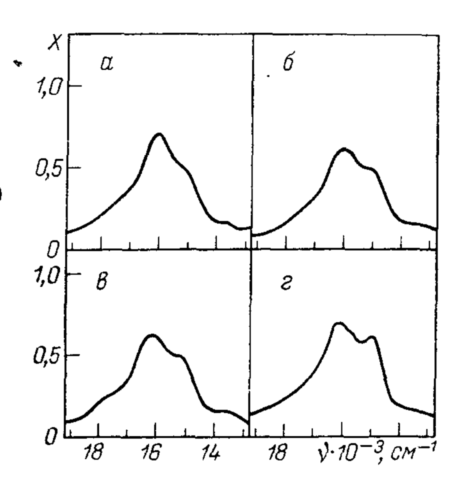


Рис. 3.20. Спектры поглощения (*X*) в видимой области комплексов тетрасульфофталоцианина кобальта ($C=2{,}5$ мкмоль/л) с ПВА; $C=2{,}5$ (*а*), 5,9 (*б*), 10,0 (*в*) и 25,0 ммоль/л (*г*)

ТАБЛИЦА 3.9. *Расчет мольной доли изолированных молекул М-Фт, связанных с ПВА*

$\theta \cdot 10^2$	$P_n=50$	$P_n=1680$	$\theta \cdot 10^2$	$P_n=50$	$P_n=1680$
1	45,04	0,32	0,02	98,07	56,04
0,2	82,95	5,27	0,01	99,03	73,31
0,1	90,88	13,93			

формы, о чем свидетельствует, например, повышение интенсивности пика мономера при одновременном снижении интенсивности пика димера в УФ спектре М-Фт (рис. 3.20) [686]. Очевидно, что димер не может возникнуть, если в каждом клубке полимера присутствует только одна молекула М-Фт. Мольную долю М-Фт (x_i), связанного с полимерными цепями, каждая из которых содержит k молекул М-Фт, можно рассчитать [686]:

$$x_i = k(1-p)^2(p\theta)^{k-1}/(1-p+p\theta)^{k+1},$$

где $p = 1 - 1/\bar{P}_n$ ($\bar{P}_n$ — среднечисловая степень полимеризации). Расчет показывает (табл. 3.9), что в случае полимера с более низкой молекулярной массой ($P_n = 50$) процент изолированных ($k=1$) молекул М-Фт весьма велик, и при увеличении θ эта величина уменьшается медленно. В случае полимера с более высокой молекулярной массой ($\bar{P}_n = 1680$) доля полимерных цепей, содержащих только одну молекулу М-Фт, достигает высоких значений только при малых θ.

Связывание НМХ с полимерами достигается также путем образования ковалентной металл-углеродной связи. Так, взаимодействие Ст-со-ХМСт с кобалоксимом в смеси бензола и пиридина приводит к ММХ со связью Co-C [687]. Константа фоторазложения такого комплекса оказалась в 4 раза меньше, чем для бензилкобалоксима (табл. 3.10). Это объясняется тем, что диффузия

ТАБЛИЦА 3.10. *Константы скорости фоторазложения алкилкобалоксимов**

R	Растворитель	Район облучения, нм	$k^{**}_{разл}$, $с^{-1}$
Бензил	Бензол	Весь район	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$
Бензил	ДМСО	Весь район	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$
Бензил	ДМСО	>350	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Бензил	ДМСО	>450	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Бензил	ДМСО	>550	$<10^{-3}$
Полимер***	Бензол	Весь район	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Полимер****	ДМСО	Весь район	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
Полимер****	ДМСО	>350	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$
Полимер****	ДМСО	>450	$0{,}9 \cdot 10^{-2}$
Полимер****	ДМСО	>550	10^{-3}

* $R{-}Co(ДН)_2L \overset{h\nu}{\rightleftarrows} R\cdot + Co(ДН)_2L$; L = Py (в бензоле) или ДМСО (в ДМСО).

** $k_{разл} = -d[R{-}Co(ДН)_2L]/[R{-}Co(ДН)_2L]dt$ измеряли при облучении вольфрамовой лампой с постоянной фотоинтенсивностью.

*** Содержащий 8,1% (мол.) кобалоксима.

**** Содержащий 2,1% (мол.) кобалоксима.

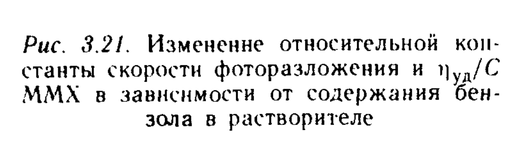
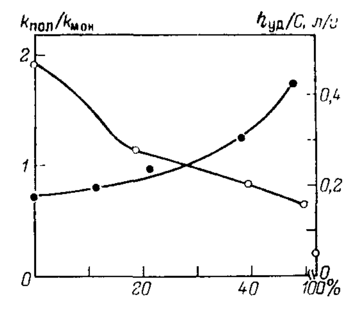


Рис. 3.21. Изменение относительной константы скорости фоторазложения и $\eta_{уд}/C$ ММХ в зависимости от содержания бензола в растворителе



комплексов двухвалентного кобальта, образующихся при гомолитическом фоторазложении, протекает менее легко из-за стерических препятствий полимерной цепи. Кроме того, возникающие алкильные радикалы задерживаются полимером и, таким образом, повышается вероятность их рекомбинации по сравнению с мономерными аналогами. Однако подобный эффект не был обнаружен в ДМСО (см. табл. 3.10), поскольку в этом растворителе кобалоксимы локализованы на поверхности полимера и не испытывают стерических препятствий полимерной цепи. В смешанных ДМСО — бензол растворителях отношение $k_{полимер}/k_{мономер}$ уменьшается с повышением содержания бензола в смеси (рис. 3.21). Как следует из вискозиметрических измерений Ст-со-ХМСт, на котором закреплен кобалоксим, с повышением содержания бензола в растворителе полимерная цепь растягивается. Таким образом, уменьшение константы фоторазложения, связанного с полимером кобалоксима с повышением содержания бензола в растворителе обусловлено, по-видимому, растяжением полимерной цепи.

Аналогичным образом взаимодействуют низкомолекулярные N_2O_2-металлохелаты, такие как Со(сален), с ПХМС в ТГФ при 193 К [688]. Этот же подход реализуется и в реакции хинолиновых (HQ) комплексов V^{5+} с гидроксилсодержащими полимерами, в частности 2-гидроксиэтилметакрилат-со-ММА [689]:

$$\sim OH + VOQ_2OH \rightarrow \sim OVOQ_2 + H_2O$$

Согласно этой схеме $\approx 2\%$ гидроксильных групп замещаются на хелатные узлы бис(8-хинолилоксованадия). Предполагается шестикоординационная структура V^{5+} в таких хелатах. Описано закрепление металлоорганических соединений на полимерах путем образования металл-полимерной связи [690]:

(Dipy)Ni(C₂H₅)₂ →

Cl

-Cl—Ni←N

N

3.3.4. Механохимический синтез

Представляют интерес и реакции хелатообразования, протекающие одновременно с синтезом макромолекулярных лигандов [691—693]. Это может быть продемонстрировано на примере механохимического активирования поликонденсации полиэтилентерефталата и en с образованием комплексов [693]:

$$\sim H_2C{-}H_2CO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{O}{|}}{C}{=}N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_2{-}CH_2\sim \quad (M/2)$$

Таким образом, основным преимуществом методов сборки является простота синтеза, возможность использования более доступных реагентов и экономичность. В то же время для них характерны протекание разнообразных побочных процессов, недостаточная воспроизводимость и трудность получения структурно чистых металлополимеров.

3.4. СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для синтеза полиядерных ММХ пригодны все изложенные выше методы получения моноядерных ММХ: связывание нескольких металлов полинуклеирующими макромолекулярными лигандами, закрепление заранее сформированных, хорошо охарактеризованных полиядерных комплексов или кластеров на полимерах и сборка полиметаллических центров на полимерных носителях.

Одним из наиболее распространенных методов получения низкомолекулярных полиядерных металлохелатов является взаимодействие MX_n с полинуклеирующими лигандами [67—69]. Перенесение этих приемов в химию высокомолекулярных соединений осложнено трудностями синтеза соответствующих макролигандов. Из немногочисленных примеров заслуживает внимания получение биядерных хелатов Co^{2+} и Ni^{2+} на основе ПЭ-пр-поли-(салицилоилакриламида) (ПЭ-пр-ПСАА) [175, 594]:

$$-CH_2{-}CH\sim \; + \; M(CH_3COO)_2 \longrightarrow -CH_2{-}CH\sim$$

Так же как и в случае низкомолекулярных аналогов [75], в этих системах наблюдается обменное взаимодействие антиферромагнитного типа между парамагнитными центрами. Аналогичное обменное взаимодействие обнаружено и в комплексе Cu^{2+} с политетрафторэтилен-пр-ПСАА (ПТФЭ-пр-ПСАА) [694], однако для низкомолекулярных комплексов меди было показано

ТАБЛИЦА 3.11. *Характеристика иммобилизованных гетерометаллических комплексов с контролируемым распределением переходных металлов*

Полимерный носитель	MX_n	$M'X'_n$	Содержание связанного металла, ммоль/г		Фактор селективности
			M	M'	
ПЭ-пр-ПМВК [5% (мас.)], модифицированный гидразидом салициловой кислоты	$Ni(acac)_2$	$TiCl_4$	0,6	0,4	1,5
	$Ni(acac)_2$	VCl_4	0,6	0,5	1,2
	$CoCl_2$	VCl_4	0,3	0,4	0,75
ПЭ-пр-ПАК [8% (мас.)]	$TiCl_4$	NiL*	0,6	0,8	0,75
	$TiCl_4$	CoL	0,6	0,8	0,75
	VCl_4	NiL	0,7	0,7	1,0
ПЭ-пр-полиаллиловый спирт [4% (мас.)]	VCl_4	CuL	0,4	0,25	1,6
	VCl_4	CoL	0,4	0,3	1,3
	VCl_4	NiL	0,4	0,3	1,3
	$TiCl_4$	CuL	0,17	0,15	1,1
	$TiCl_4$	CoL	0,20	0,16	1,25
	$TiCl_4$	NiL	0,18	0,12	1,5

* H_2L — азометиновый лиганд.

образование моноядерных хелатов без межмолекулярного обменного взаимодействия [75].

Методы постадийного введения соединений переходных металлов в полиоснования Шиффа позволяют получать гетерометаллические комплексы с контролируемым распределением переходных металлов (табл. 3.11), например по схеме [591, 695]

$$\text{—}CH_2\text{—}CH(\text{—}C(CH_3)\text{=N—NH—CO—}C_6H_4OH)\text{~} + Ni(acac)_2 \longrightarrow \text{—}CH_2\text{—}CH(\text{—}C(CH_3)\text{=N—N=C(OH)—}C_6H_4O\text{—}Ni/2)\text{~} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{TiCl_4} \text{—}CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}CH\text{~} \;(N=C\text{—}CH_3,\; H_3C\text{—}C=N;\; Cl_3Ti \leftarrow N,\; N \rightarrow TiCl_3;\; Ni)$$

В отличие от низкомолекулярных лигандов гетерометаллические комплексы можно получить путем взаимодействия мононуклеирующего макромолекулярного лиганда с несколькими ионами металлов. Так, при взаимодействии полимерных оснований Шиффа

$$\text{~}C_6H_3(OH)\text{—CH=N—R—N=CH—}C_6H_3(OH)\text{—}CH_2\text{~}$$

где R = —C(CH_3)—CH_2— (3.33); (—CH_2—)$_4$ (3.34); (—CH_2—)$_6$ (3.35), с растворами соединений двух различных металлов (Cu, Zn, Fe, Ni, Pb) в ДМФА наблюдается селективное связывание некоторых из них [247]. При эквимольном соотношении функциональных групп полимера и стехиометрии в растворе (1:1:1) атомное отношение металлов (фактор селективности) зависит от природы хелатирующих фрагментов макролиганда и от природы пар катионов (табл. 3.12). При этом с увеличением содержания одного из металлов в растворе фактор селективности уменьшается, например, для системы Cu—Zn на полимере (3.33) при мольном соотношении между катионами в растворе 1:1, 1:2 и 1:10 фактор селективности составляет 15, 9 и 5. Важно, что атомные соотношения между металлами на поверхности и в объеме макрокомплексов различны [696]. Так, фактор селективности для Cu в системе Cu—Fe на поверхности равен 12, а в объеме — лишь 2.

В отличие от моноядерных связывание би- и полиядерных металлохелатов полимерами сравнительно мало изучено. Из наиболее интересных примеров следует отметить закрепление [697] биядерных* комплексов Cu^{2+} с ПХМС

$$\sim C_6H_4-CH_2Cl \xrightarrow{(3.36)} \sim C_6H_4-CH_2OO(CH_2)_3-\boxed{Cu-Cu} \quad (3.38)$$

$$\sim C_6H_4-CH_2Cl \xrightarrow{(3.37)} \sim C_6H_4-CH_2NH(CH_2)_3-\boxed{Cu-Cu} \quad (3.39)$$

*$HOO(CH_2)_3\boxed{Cu-Cu}$ (3.36) и $NH_2(CH_2)_3\boxed{Cu-Cu}$ (3.37),

где $\boxed{Cu-Cu}$ = CH_3— (биядерный комплекс: ароматическое кольцо с фенолятным O и двумя группами —CH=N, координированными к двум атомам Cu; мостиковый X; N⌒O)

N⌒O – аминокислота, X – Cl^-, OH^-.

или с полимерами, содержащими оксирановые группы:

$$\sim OCH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-H \xrightarrow{(3.36)} \sim OCH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2OO(CH_2)_3-\boxed{Cu-Cu} \quad (3.40)$$

$$\sim OCH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-H \xrightarrow{(3.37)} \sim OCH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2NH(CH_2)_3-\boxed{Cu-Cu} \quad (3.41)$$

ТАБЛИЦА 3.12. *Селективность связывания ионов металлов ХМЛ типа (3.33)—(3.35)*

Пара катионов (M:M' 1:1)	Атомное соотношение между связанными металлами на полимерах		
	(3.33)	(3.34)	(3.35)
Ni:Pb	32:1	2:1	5:1
Cu:Pb	49:1	12:1	49:1
Co:Pb	32:1	8:1	24:1
Fe:Pb	5:1	2:1	7:1
Zn:Pb	2:1	19:1	32:1
Cu:Ni	1:4	—	—
Cu:Zn	15:1*	—	—
Cu:Fe	3:1	—	—
Ni:Zn	1:3	—	—
Ni:Fe	6:1	—	—

* Комплекс цинка разлагается.

Видимые спектры исходных биядерных комплексов и полученных на их основе ММХ хорошо согласуются между собой (табл. 3.13). В частности, в области 600—830 нм наблюдаются три полосы *d-d*-переходов и одна полоса переноса заряда присутствует при 378—420 нм. Это позволяет предположить близкое пространственное окружение ионов меди в исходных и полимерных хелатах. В то же время следует отметить, что полосы в спектрах ММХ являются широкими и плохо разрешенными.

Диперхлорат, N, N'-триметиленбис(3-формил-5-метилсалицилальдиминат)димеди был закреплен на ПВА по следующей схеме [698]:

(3.42)

ТАБЛИЦА 3.13. *Видимые спектры биядерных комплексов меди и их полимерных аналогов*

Комплекс	λ, нм				Комплекс	λ, нм			
(3.36)	830	680	620	378	(3.37)	800	680	610	410
(3.38)	820	670	615	420	(3.39)	830	670	600	410
(3.40)	800	675	610	420	(3.41)	830	665	605	405

Продукты с различным содержанием биядерных фрагментов были получены варьированием количества исходного комплекса в реакционной смеси. Содержание биядерного хелата (3.42) в реакционной смеси (ммоль, числитель) и в полимере [% (мол.), знаменатель] составляло: 0,15/1,0; 0,75/5,5; 1,5/12,0; 2,0/18,0. ИК спектры образовавшегося полимера показывают поглощение C=N и C=C при 1638 и 1571 $см^{-1}$ соответственно, так же как и исходный комплекс. В то же время полоса альдегидного поглощения при 1660 $см^{-1}$ исчезает, что свидетельствует о протекании реакции конденсации аминогрупп полимера с альдегидными группами исходного комплекса. ММХ растворяются в воде, ацетоне и этаноле. В ЭПР спектре биядерного ММХ наблюдается сигнал с $g=2{,}210$, в то время как для низкомолекулярного аналога характерна широкая линия благодаря сильному обменному взаимодействию антиферромагнитного типа между ионами Cu^{2+} (рис. 3.22). Таким образом, в данном случае наблюдается исчезновение обменного взаимодействия при закреплении биядерного металлохелата на полимере.

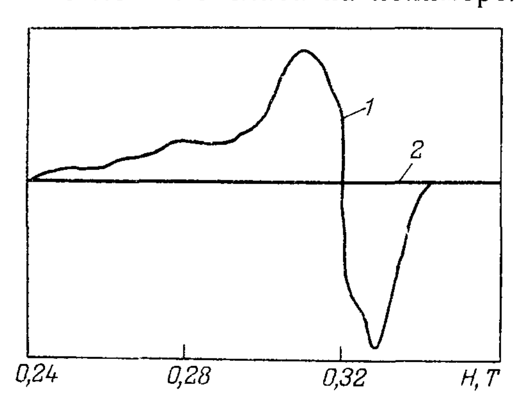


Рис. 3.22. ЭПР спектры биядерного ММХ *(1)* и его низкомолекулярного аналога *(2)*

Описано также закрепление би- и трехъядерных комплексов рутения $[(Dipy)_2(H_2O)RuORu(H_2O)(Dipy)_2](PF_6)_4$, $[(Dipy)_2(NO_2)RuORu(NO_2)(Dipy)_2](PF_6)_2$, $[(NH_3)_5RuORu(NH_3)_4ORu(NH_3)_5]Cl_6$ с фрагментами $Ru^{3+}ORu^{4+}ORu^{3+}$ и $Ru^{4+}ORu^{3+}ORu^{4+}$ на хелатирующих макролигандах Amberlite IR-120B и Diaion CR-10, содержащих иминодиацетатные группы [700]. В данном случае наблюдается сохранение нуклеарности исходного хелата.

Методы сборки полиядерных ММХ получили развитие только в последние годы, хотя в химии низкомолекулярных комплексов

они нашли достаточно широкое распространение [67—79]. Так, описаны [591, 699] методики получения гетерометаллических комплексов (см. табл. 3.11) за счет реакционноспособных внешнесферных (периферийных) групп лигандов или путем раскрытия координационного узла моноядерных металлохелатов:

$$\text{—}CH_2\text{—}\underset{CH_2OMX_{n-1}}{CH}\text{—} \;+\; \text{(Ph, O, M, N, Ph — хелат)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{—}CH_2\text{—}\underset{CH_2OMX_{n-1}}{CH}\text{—}\cdots\text{—}CH_2\text{—}\underset{CH_2OMX_{n-3}}{CH}\text{—}$$

(Ph, O, Cl Cl, M, N, Ph)

Таким образом, анализ имеющихся данных свидетельствует о том, что полиядерные ММХ представляют собой один из наименее изученных классов полимерных хелатов, методы их получения только начинают развиваться. В этом плане перспективным мог бы стать метод полимеризации полиядерных МХМ, развитие которого сдерживается трудностями синтеза таких металломономеров.

Глава 4

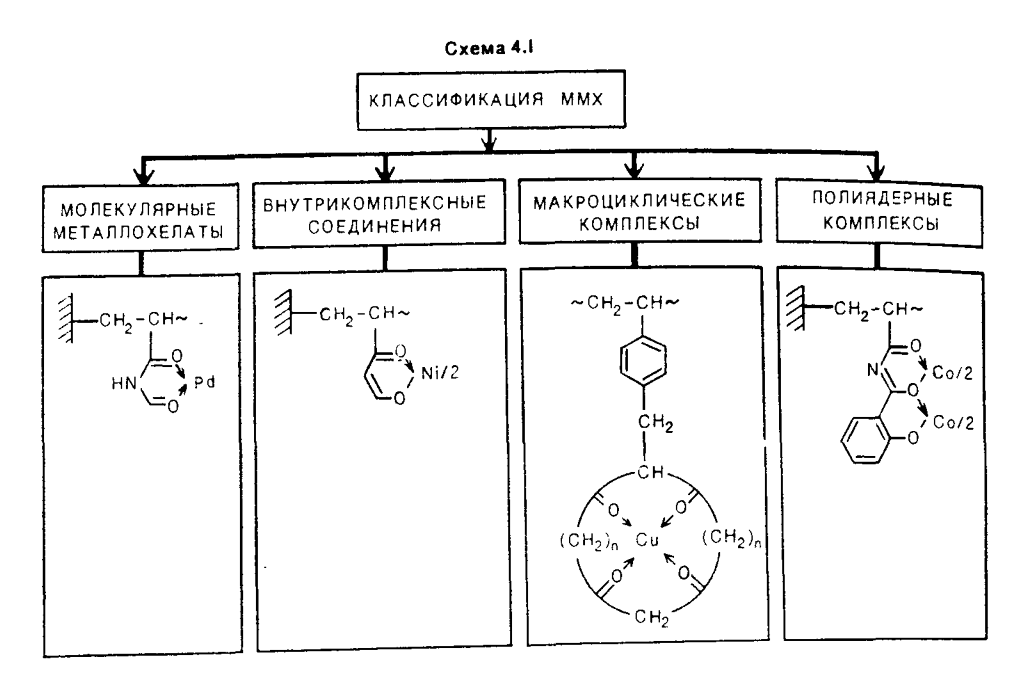
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ММХ

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Для ММХ применима та же классификация, что и для низкомолекулярных металлохелатов (см. разд. 1.2). Среди них можно выделить комплексы молекулярного, внутрикомплексного, макроциклического и полиядерного типов (схема 4.1). Внутри же этих типов ММХ подразделяются по природе донорных атомов (O,O-, N,O-, N, N-, P, P-хелаты и т. д.).

К ММХ молекулярного типа относятся соединения, в которых ион металла связан с донорными атомами хелатирующего фрагмента макромолекулы только координационными связями. Такие комплексы образуются с участием фрагментов с заведомым металлоциклообразующим расположением донорных центров или конформационно-нежестких групп, имеющих два и более донорных центра. ММХ внутрикомплексного типа — это соединения, в которых по крайней мере один хелатирующий фрагмент полимерного лиганда связан с ионом металла как σ-, так и *nv*-связью. ММХ

Схема 4.1



макроциклического типа образуют преимущественно полимеры с макроциклическими группировками (порфиринами, фталоцианинами, краун-эфирами и т. д.). Детальному рассмотрению ММХ этих трех типов посвящена гл. 5. И, наконец, в ММХ полиядерного типа один хелатирующий фрагмент макромолекулы связан с двумя или более ионами металлов, причем по крайней мере один ион металла должен образовывать металлоцикл. Исследование таких соединений началось лишь в последние годы и количество их довольно ограничено (см. разд. 3.4).

Номенклатура ММХ основана на номенклатуре, разработанной для комплексных соединений [701], с добавлением к названию вещества приставки «поли». Так, полимеры (4.1) и (4.2) называются соответственно поли-*п*-винилбензоилацетонат меди(II) [156] и полидиоксимат палладия(II) [702]. Однако чаще используется

(4.1) (4.2)

тривиальная номенклатура, согласно которой название ММХ складывается из названия полимера и соединения металла. Например, соединения (4.3) и (4.4) называются соответственно комплекс хлорида железа(III) с полимером на основе дипири-

дилметана [117] и комплекс меди(II) с продуктом конденсации *п*-гидроксибензойной кислоты, мочевины и формальдегида [197].

(4.3)

(4.4)

4.2. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ХЕЛАТООБРАЗОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ЛИГАНДОВ

Для оценки хелатирующей способности макролигандов и практического использования таких систем необходимы количественные оценки процессов хелатообразования (констант, функций образования и др.); до сих пор их чаще всего вычисляют лишь на основе сведений о среднем составе образующихся ММХ. При рассмотрении основных методов анализа количественных параметров хелатирования MX_n используют в основном те же подходы, что и для описания реакций комплексообразования с участием монофункциональных макролигандов [5, 15, 24]. При этом важно учитывать два крайних случая: хелатообразование MX_n с растворимыми и сшитыми ХМЛ.

Вначале рассмотрим хелатообразование в разбавленных растворах; в этом случае используют два метода. Первый заключается в рассмотрении последовательного присоединения ионов металла к хелатирующим фрагментам полимера. В его основу положено представление о независимости каждого последующего присоединения к цепям, содержащим различное число уже присоединенных ионов металла. Поэтому константа равновесия не зависит от молекулярной массы полимера. Для последовательного присоединения центральной частицей является макролиганд; это можно представить следующим образом:

$$LM_{i-1} + M \overset{K_i}{\rightleftarrows} LM_i$$

Здесь LM_i — полимерная цепь, содержащая i присоединенных ионов M. Тогда ступенчатые (K_i) и общая (β_n) константы комплексообразования будут определяться следующим образом:

$$K_i = \frac{[LM_i]}{[LM_{i-1}][M]}; \quad \beta_n = \frac{[LM_i]}{[L][M]^i} = \prod_{j=1}^{j=i} K_j.$$

Здесь [L] и [M] — равновесные концентрации цепей и металла. Функция образования в данном случае равна

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} iK_i[M]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=N} K_i[M]^i}.$$

Метод последовательных реакций представляет собой модификацию классического метода Бьеррума, наиболее широко используемым вариантом которого является модифицированный метод Грегора. В его основе лежит допущение о равномерном и независимом распределении функциональных групп во всем объеме системы. При этом концентрации функциональных групп и комплекса относят к общему объему системы. Однако в связи с особенностями хелатообразования макролигандов (высокая локальная концентрация хелатирующих групп в клубке, изменение заряда и конформации макромолекул в ходе реакции хелатообразования, участие в ней функциональных групп, принадлежащих различным цепям, недоступность части хелатирующих фрагментов для связывания) этот метод чаще всего неприменим. Для учета этих факторов при расчете констант комплексообразования корректируют концентрацию звеньев, способных связываться с MX_n. Так, было предложено [703] относить концентрацию функциональных групп к объему полимера, однако последний может меняться при хелатообразовании, что вызывает ряд экспериментальных трудностей [704]. Следует отметить, что несмотря на очевидные недостатки метода последовательных реакций, он до настоящего времени широко используется при расчете констант равновесий реакций хелатообразования с участием полимерных лигандов.

Второй метод основан на принципе Флори для бесконечно больших цепей: реакционная способность хелатирующих фрагментов не зависит от их расположения в цепи или в низкомолекулярном аналоге (при правильном выборе компонентов модельной реакции). В данном случае центральной частицей является ион металла. Для одноцентрового связывания β_n определяется, как и в случае низкомолекулярных соединений:

$$\beta_n = [M]_{св}/([L]_0 - [L])[M],$$

где $[M]_{св}$ — общая концентрация комплекса; $[L]_0 - [L]$ — концентрация непрореагировавших звеньев цепи.

Иногда для характеристики процесса хелатообразования используют константу замещения, определяемую как константу равновесия следующей реакции:

$$2HL + M^{2+} \overset{K_p}{\rightleftarrows} ML_2 + 2H^+$$

В табл. 4.1 приведены в качестве примера характеристики хелатообразования ионов переходных металлов с полиметакрозилацетоном (ПМА), поливинилацетонилкетоном (ПВАК), ацетил-

ТАБЛИЦА 4.1. *Константы устойчивости комплексов металлов с соединениями β-дикарбонильного типа*

Лиганд	pK_a	Cu		Ni		Co		Mn	
		$\lg K_p$	$\lg K_2$	$\lg K_p$	$\lg K_2$	$\lg K_p$	$\lg K_2$	$\lg K_p$	$\lg K_2$
ПМА	14,4	−0,6	22,8	−11,4	17,4	−11,7	17,1	−13,7	15,1
ПВАК	5,9	−4,8	7,0	—	—	—	—	—	—
ПДА	6,4	−4,8	8,0	−5,2	7,5	−5,4	7,3	−5,7	7,1
acacH	10,5	−2,7	18,4	−7,6	13,5	−8,5	12,6	−10,6	10,5

ацетоном и полидиэтилацеланиатом (ПДА) [442]. Анализ этих данных показывает, что хелатирующие макромолекулы, за исключением ПМА, образуют менее устойчивые комплексы, чем их низкомолекулярные аналоги.

При изучении реакций хелатообразования с участием сшитых ХМЛ необходимо учитывать как диффузионные (особенно после перехода системы через точку стеклования T_c), так и топологические (практически полное отсутствие трансляционной диффузии хелатирующих фрагментов, привитых к остову полимера) трудности. Уже в сравнительно ранних работах [705] было показано, что лимитирующей стадией в хелатировании сшитыми ХМЛ является диффузия. Это приводит к тому, что в первую очередь реагируют поверхностные хелатирующие группы, доступность MX_n внутрь блока ограничена. Кроме того, довольно часто образуются комплексы между узлами в сетке, что приводит к неполному вовлечению в процесс хелатирующих фрагментов и зависимости степени координации от условий проведения реакции. Однако при небольших степенях координации θ концентрацией неактивных и непрореагировавших центров можно пренебречь. В этом случае возможно применение модифицированного уравнения Лэнгмюра для оценки констант образования в виде [706]

$$[M]/[M]_{св} = 1/K + 1/f_{max}[M],$$

где f_{max} — константа, характеризующая предельное связывание (предельную адсорбцию) металла хелатирующими фрагментами полимера (т. е. $[M]_{св}/[L]_0$).

В качестве примера на рис. 4.1 представлена изотерма адсорбции ионов Hg^{2+} макролигандом с группами катехола. В этом случае расчет [707] приводит к следующим результатам: $K = 42,3$ л/моль и $f_{max} = 0,86$ ммоль/г. Адсорбция Cu^{2+} полимерными лигандами с привитыми группами иминодиуксусной кислоты также подчиняется уравнению Лэнгмюра (рис. 4.2) [273]. Параметры уравнения Лэнгмюра, вычисленные из представленных на рис. 4.2 зависимостей, даны в табл. 4.2. Величина f_{max} увеличивается с повышением степени прививки до значения ≈0,3, которое предполагает, что число мест, способных к связыванию ионов Cu^{2+}, возрастает до ≈30% от числа бис(карбоксиметил)-аминогрупп. Величина K также увеличивается с повышением степени прививки. Эти результаты показывают, что способность

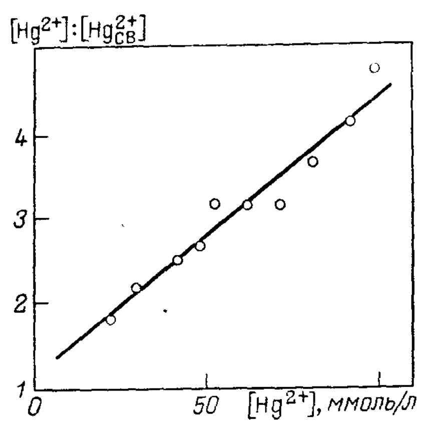


Рис. 4.1. Ленгмюровская зависимость связывания ионов Hg^{2+} сшитым полимером с группами катехола

лигандных групп привитых цепей хелатировать ионы Cu^{2+} возрастает с повышением степени прививки. Образовавшиеся комплексы становятся более стабильными, по-видимому, благодаря тому, что как только Cu^{2+} координируется к одному лиганду, другие лигандные группы могут координироваться к нему более легко.

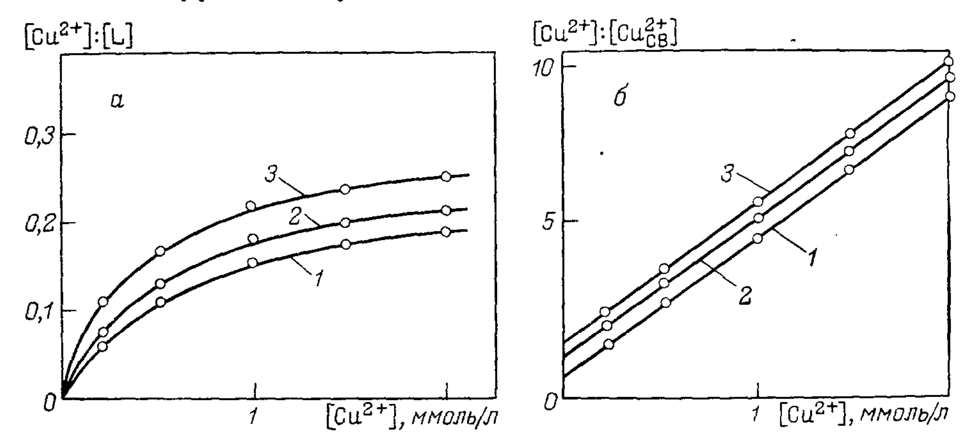


Рис. 4.2. Зависимость между количеством связанных ионов Cu^{2+} и их концентрацие в растворе *(а)* и ленгмюровская зависимость *(б)*; степень прививки хелатирующи фрагментов 24,4 *(1)*, 31,8 *(2)* и 40,5% *(3)*

ТАБЛИЦА 4.2. *Параметры хелатирования ионов меди (II) полимерами с привитыми группами иминодиуксусной кислоты*

Степень прививки	$K \cdot 10^4$, л/моль	f_{max}, ммоль/г
24,0	1,8	0,24
31,8	2,2	0,26
40,5	3,1	0,29

В то же время адсорбция Cu^{2+} полимером, содержащим такое же число бис(карбоксиметил)аминогрупп, непосредственно связанных с основной цепью, описывается уравнением Лэнгмюра с пара-

метрами $K=3,5\cdot10^3$ л/моль и $f_{max}=0,075$ ммоль/г при тех же условиях [708]. Таким образом, хелатирующая способность полимеров улучшается при введении привитой цепи в качестве мостика.

4.3. ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

По аналогии с хелатным (см. разд. 1.7) полимерный хелатный эффект (ПХЭ) можно определить как выигрыш свободной энергии ($\delta\Delta G_{пх}$) при присоединении к иону металла хелатирующего макролиганда ($\Delta G_{пх}$) по сравнению с присоединением к нему монодентатных лигандов с теми же донорными атомами (ΔG_m)*:

$$\delta\Delta G_{пх}=\Delta G_{пх}-\Delta G_m.$$

Однако в отличие от НМХ количественные параметры процесса хелатообразования с участием макромолекулярных лигандов до настоящего времени недостаточно изучены. Это объясняется необходимостью учета ряда дополнительных факторов, обусловленных цепной структурой лиганда. По-видимому, для ММХ целесообразно рассматривать три уровня их пространственной организации [708а]:

локальный уровень, который отражает химическое строение локального хелатного узла (природа металла-комплексообразователя, донорных атомов, размеры цикла, его пространственное строение и т. д.);

молекулярный уровень, обусловленный химическим строением полимерной цепи (длина цепи, элементный состав повторяющихся звеньев, форма, конформация цепи и т. д.);

надмолекулярный уровень, отражающий характер межмолекулярного взаимодействия макромолекул и степень их взаимной упорядоченности.

С учетом трех уровней пространственной организации ММХ изменение свободной энергии при хелатообразовании с макролигандами можно представить следующим образом (в предположении о ее аддитивности):

$$\Delta G_{пх}=\Delta G_{лок}+\Delta G_{мол}+\Delta G_{над},$$

где $\Delta G_{лок}$, $\Delta G_{мол}$, $\Delta G_{над}$ — изменение свободной энергии для локального, молекулярного и надмолекулярного уровней соответственно.

Тогда уравнение для ПХЭ будет выглядеть следующим образом:

$$\delta\Delta G_{пх}=\Delta G_{лок}+\Delta G_{мол}+\Delta G_{над}-\Delta G_m.$$

Поскольку разность $\Delta G_{лок}-\Delta G_m$ представляет собой локальный хелатный эффект ($\delta\Delta G_{лхел}$), то

$$\delta\Delta G_{пх}=\delta\Delta G_{лхел}+\Delta G_{мол}+\Delta G_{над}.$$

---

* Данное определение справедливо только при правильном выборе компонентов модельной реакции.

Таким образом, по сравнению с хелатным ПХЭ будет включать два дополнительных члена, отражающих молекулярный и надмолекулярный уровни пространственной организации ММХ.

В определенных условиях изменением свободной энергии для того или иного уровня можно пренебречь, что позволяет детально проанализировать основные вклады в ΔG каждого уровня. Вначале рассмотрим разбавленные растворы полимеров, в которых их ассоциацией можно пренебречь. Тогда $\Delta G_{над} \to 0$ и соответственно

$$\delta\Delta G_{пх} = \delta\Delta G_{лхел} + \Delta G_{мол}.$$

В случае бесконечно длинных цепей ($l \to \infty$) и малых степеней координации ($\theta \to 0$) процесс хелатообразования не оказывает существенного влияния на изменение формы и конформации макромолекулы, поэтому $\Delta G_{мол} \to 0$ и соответственно

$$\delta\Delta G_{пх} = \delta\Delta G_{лхел}.$$

Таким образом, в случае разбавленных растворов при $\theta \to 0$ и $l \to \infty$ хелатирующий макролиганд ведет себя подобно низкомолекулярному аналогу, что позволяет исключить из рассмотрения молекулярный и надмолекулярный уровни, а рассматривать только локальные хелатные узлы. При этом энтропийная и энтальпийная составляющие ПХЭ будут определяться в основном теми же вкладами, что и для НМХ. Причем поскольку природа металла-комплексообразователя и донорных групп в обоих случаях одинакова, то энтальпия хелатообразования будет мало изменяться при переходе от НМХ к ММХ. Так, наблюдаются близкие значения

ТАБЛИЦА 4.3. *Термодинамические функции образования комплексов меди (II)*

Лиганд		ΔG, кДж/ /моль	$-\Delta H$ кДж/ /моль	ΔS, Дж/ /(К·моль)
~CON(piperazine)NCO-CH₂CH₂-N(CH₂COOH)-CH₂CH₂~	**(4.5)**	51,5—47,3*	30	72—58*
O(morpholine)NCO-CH₂CH₂-N(CH₂COOH)-CH₂CH₂CON(morpholine)O	**(4.6)**	57,0	30	90
~C(=O)N(piperazine)NCO-CH₂CH₂-N(CH₂COOH)-CH₂CH₂~	**(4.7)**	37,2—33,1**	16	71—58**
O(morpholine)NCOCH₂CH₂-N((CH₂)₂COOH)-CH₂CH₂CON(morpholine)O	**(4.8)**	34,5	17	58

* Степень координации $\theta = 0,45 - 0,85$.
** Степень координации $\theta = 0,18 - 0,88$.

ΔH процессов хелатообразования ионов меди (II) с полиамидоаминами типа (4.5) и (4.7) и их низкомолекулярными аналогами типа (4.6) и (4.8) (табл. 4.3) [709], что свидетельствует о близком пространственном строении хелатных узлов в этих соединениях. Поэтому для ММХ, так же как и для НМХ, хелатный эффект будет определяться энтропийной составляющей. На это указывают однотипная зависимость величин ΔG и ΔS процессов хелатообразования от степени координации (рис. 4.3), а также зависимость ΔH от θ (см. табл. 4.3).

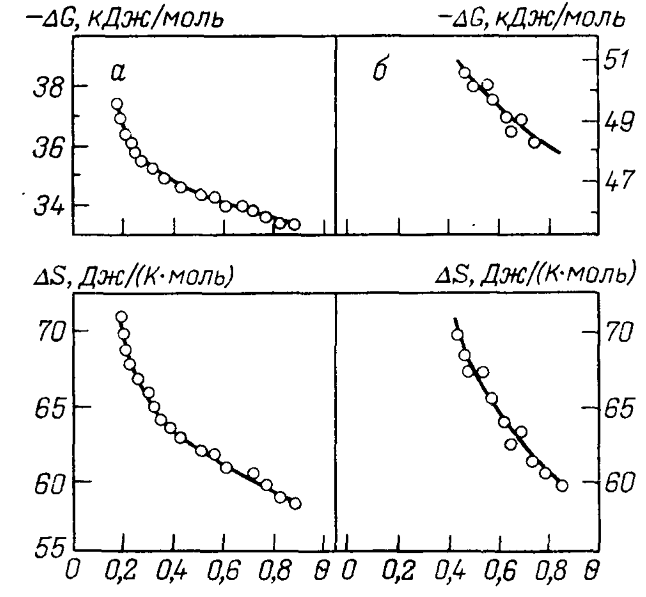


Рис. 4.3. Зависимость ΔG и ΔS процессов хелатообразования меди (II) с полиамидоаминами типа (4.5) *(а)* и (4.7) *(б)* от степени координации

Положительными в энтропийной составляющей хелатного эффекта являются вклады переноса, вращения, симметрии и изомерии (см. разд. 1.7). По-видимому, вклад переноса будет мало изменяться при переходе от НМХ к ММХ. Поэтому энтропия хелатообразования в обоих случаях будет близка, поскольку вклад переноса является основным. Вращение будет вносить определенный вклад, поскольку исходный макролиганд и образующийся ММХ представляют собой невращающиеся частицы. Группы симметрии для низко- и высокомолекулярных соединений существенно различны, а число возможных изомеров в случае полимерных хелатов может быть меньше, поэтому вклад изомерии в данном случае снижается. Так, хелаты никеля (II) с салицилальдиминовыми лигандами существуют в двух изомерных формах: планарной (зеленый цвет) и тетраэдрической (коричневый цвет) [710]. На полимерной основе получена только парамагнитная псевдотетраэдрическая форма [128], причем даже в тех условиях, когда для низкомолекулярных систем предпочтительно образование диамагнитного изомера [711].

Отрицательными в энтропийной составляющей хелатного эффекта являются вклады колебания, внутреннего вращения и сольватации (см. разд. 1.7). Поскольку рассматривается полимерная цепь, в которой предполагается свободное вращение всех

участков исходной и прореагировавшей цепи, то вклады колебания и внутреннего вращения значительно снижаются. Если мономерный и полимерный хелатирующие лиганды образуют структурно одинаковые хелатные узлы, то вклад сольватации будет примерно одинаков. Однако, как правило, такие случаи редки и полимерная цепь оказывает существенное влияние на строение локального хелатного узла, причем возможно получение по сравнению с НМХ как менее, так и более искаженных пространственных структур. В качестве примера можно привести хелат меди(II) с полигидроксифенилбензоксазолтерефталамидом, который имеет искаженно тетраэдрическое строение, как и его низкомолекулярный аналог. Однако для ММХ характерно несколько большее значение $A_{\parallel}$ и меньшее $g_{\parallel}$ по сравнению с НМХ согласно данным ЭПР спектроскопии, что указывает на меньшую величину диэдрального угла [712]. В то же время в отличие от плоских НМХ хелаты меди(II) с полимерами, содержащими салицилальдиминные группы, имеют искаженно тетраэдрическое строение [123]. В соответствии с изменением стереохимии хелатного узла будет наблюдаться увеличение или уменьшение вклада сольватации.

Так же как и хелатный эффект, полихелатный будет в значительной степени зависеть от размеров хелатного цикла. Причем и для ММХ выполняется известное правило циклов Чугаева: наиболее стабильными оказываются пяти- и шестичленные циклы. Влияние размера цикла на механизм связывания ионов металла полимерами можно проиллюстрировать на примере комплексообразования $TiCl_4$ с сополимерами стирола и диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот [713]. При $n=1$ или 2 образуется смесь комплексов с *цис-* (4.9) или *транс-* (4.10) расположением карбонильных групп:

$$\text{\rbrace}CH_2{-}O{-}\underset{\ }{\overset{O\rightarrow TiCl_4\leftarrow O}{C{-}(CH_2)_n{-}C}}{-}O{-}CH_2{-}\underset{CH_2}{\overset{}{\underset{\parallel}{CH}}} \qquad (4.9)$$

$$\text{\rbrace}CH_2{-}O{-}\overset{TiCl_4\uparrow O\,\parallel}{C}{-}(CH_2)_n{-}\underset{\parallel\, O\downarrow TiCl_4}{C}{-}O{-}CH_2{-}\underset{CH_2}{\underset{\parallel}{CH}} \qquad (4.10)$$

Две неравноценные карбонильные группы существуют как в исходном лиганде, так и в ММХ, однако при этом различие между $\Delta\nu_{C=O}$ *цис-* и *транс-*форм увеличивается с 10—15 до 40—45 $см^{-1}$. Это свидетельствует о более жесткой фиксации изомеров при комплексообразовании. Разделение сложноэфирных группировок ($n>3$) делает хелатообразование невозможным. Однако, поскольку полимерная цепь определяет пространственное строение хелати-

рующего фрагмента, а ион металла выбирает наиболее предпочтительные конформации на макромолекулярной цепи, то возможно образование отличных от низкомолекулярных аналогов металлоциклов. Так, при взаимодействии ионов меди(II) с винильными полимерами, содержащими аминоалкиламидные звенья в боковой цепи, образуются семичленные хелатные циклы с участием в координации с металлом аминного атома азота и амидной группы C=O [714]:

HN, C=O, Cu^{2+}, H_2C, CH_2-NH_2

В то же время в низкомолекулярной системе медь(II) — глицилглицин образуются пятичленные циклы [715]. Таким образом, знание конформации локального хелатирующего фрагмента позволяет проектировать ММХ с определенными размерами образующихся металлоциклов.

Помимо общих для низко- и высокомолекулярных металлохелатов вкладов в энтропию и энтальпию хелатообразования для ММХ характерен ряд специфических вкладов. Так, необходимо учитывать вклад, отражающий «подстройку» локального хелатирующего фрагмента, поскольку взаимодействие ионов металла с хелатирующим макролигандом сопровождается не только непосредственным химическим актом (образование металлоцикла), но и изменением «локальной жесткости»* в месте реакции, определяемым изменением взаимодействия валентно-несвязанных атомов цепи. Энергия такой «подстройки» для растворимых макролигандов значительно меньше энергии хелатообразования, поэтому обычно структура образующихся координационных центров определяется природой металла-комплексообразователя. Так, при взаимодействии соли железа (III) с ПС, содержащим группы асас, «подстройка» полимерной цепи происходит таким образом, что без заметных напряжений образуются октаэдрические структуры [178]:

O, Fe, O

* Под «локальной жесткостью» в соответствии с определением [716] понимается сопротивление изгибу однородной прямолинейной нити.

В то же время возможно существенное влияние изменения «локальной жесткости» на стереохимию образующихся хелатных узлов. Известно [717], что длины связей менее подвижны, чем валентные углы, поэтому следует ожидать более сильного искажения валентных углов в ММХ по сравнению с длинами связей. Кроме того, в ММХ появляется вклад, обусловленный эффектом соседних групп, связанный с влиянием как прореагировавших, так и непрореагировавших звеньев на свободную энергию образования хелатного фрагмента и, следовательно, на строение хелатного узла. Этот эффект объясняется в основном стерическими факторами и приводит к отталкиванию хелатных узлов, их деформации, затрудняет процесс хелатообразования с увеличением степени координации. Так, октаэдрические комплексы железа (III) с сополимерами гидроксамовой кислоты (4.11)—(4.13) без заметного напряжения образуются [718] лишь в том случае, когда хелатирующие фрагменты разделены 11 атомами. При $k=9$ (k — число атомов между гидроксамовыми группировками) возникают небольшие напряжения, а при $k=3$ образование подобных комплексов вообще невозможно (рис. 4.4).

$\sim CH_2-C(CH_3)\sim$; $-C{=}O-NH-CH_2-CH_2-CO-N(OH)-CH_3$ (4.11)

$\sim CH_2-CH\sim$; $-C{=}O-NH-CH(CH_3)-CO-N(OH)-CH_3$ (4.12)

$\sim CH_2-C(CH_3)\sim$; $-CO-N(OH)-CH_3$ (4.13)

Следует отметить, что в дисферриоксамине (низкомолекулярный лиганд с высокой избирательностью к ионам Fe^{3+}) гидроксамовые группировки разделены 9 атомами:

Расположенные рядом в полимерной цепи хелатирующие фрагменты препятствуют обменным взаимодействиям между

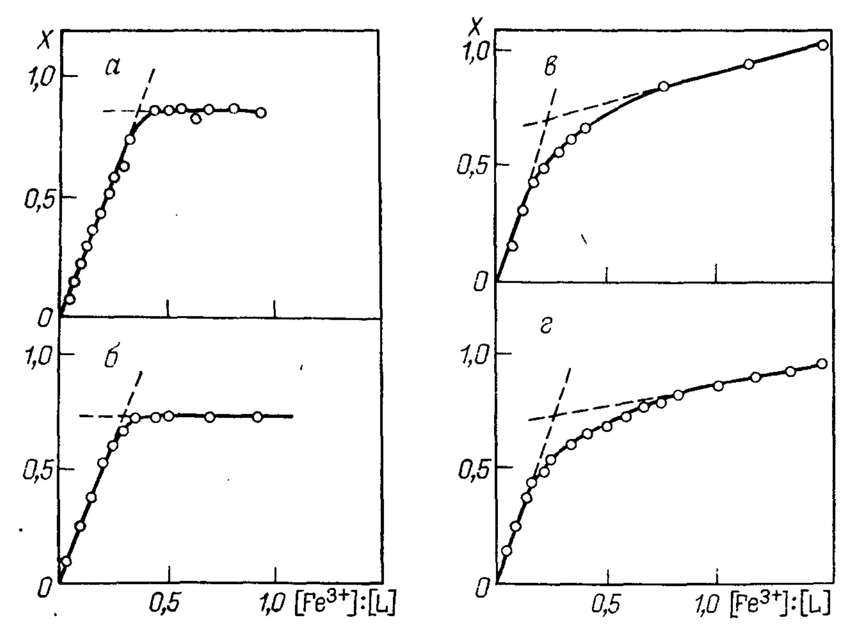


Рис. 4.4. Определение состава комплекса железа (III) с десферриоксамином *(а)* и полигидроксамовыми кислотами (4.11) *(б)*, (4.12) *(в)* и (4.13) *(г)* (*X* — поглощение)

ионами металла. Например, увеличение числа связанных ионов меди(II) полигидроксифенилбензоксазолтерефталамидом приводит к уширению линий спектра ЭПР вследствие магнитного диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами (рис. 4.5), обусловленного уменьшением расстояния между ними [712]. Однако даже при наибольшем связывании ионов меди(II) полимером не наблюдается полной синглетизации спектра, что указывает на отсутствие сильного обменного взаимодействия между ионами металла. Известно [719], что кооперативные эффекты начинают проявляться на расстоянии 6—9 Å, следовательно, минимальное расстояние между соседними ионами меди в таких ММХ превышает это значение в отличие, например, от комплексов меди (II) с линейным полиэтиленимином, в котором отсутствуют стерические препятствия для обменных

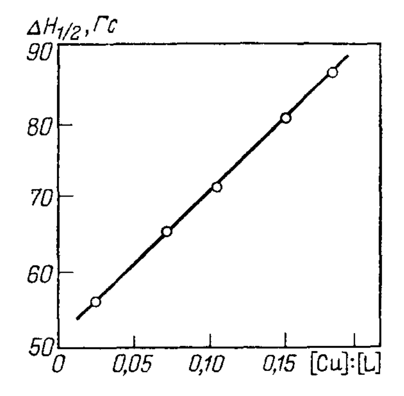


Рис. 4.5. Зависимость полуширины на полувысоте $\Delta H_{1/2}$ от содержания меди (II) в полигидроксифенилбензоксазолтерефталамиде

взаимодействий между ионами металла [720]. В то же время разъединение хелатирующих фрагментов приводит к неблагоприятным энтропийным факторам. В частности, наблюдается уменьшение константы устойчивости при переходе от НМХ к ММХ на основе пиколиновой кислоты и ее макромолекулярного аналога (сополимера стирола и винилпиколиновой кислоты) [226]. Значения lg*K* для комплексов металлов с пиколиновой кислотой и ее полимерным аналогом (диоксан — вода) приведены ниже

	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
Пиколиновая кислота	12,80	12,70	12,50	12,72	9,50
Полимерный аналог	9,88	9,56	8,28	8,44	8,44

Если хелатирующий фрагмент находится в боковой цепи, то влияние основной цепи будет зависеть от длины соединительного мостика и при ее увеличении различие между ПХЭ и ХЭ исчезает. Так, для ММХ типа (4.14), уже начиная с $m=2$, устойчивость комплексов практически одинакова [721].

$$\text{~}(CH_2)_n\text{—NH—C(=O)—CH=C(CH}_3\text{)—O, O→Fe/3} \quad (4.14)$$

На процесс хелатообразования значительное влияние оказывает и природа соединительного мостика между хелатирующим фрагментом и полимерной цепью. Так, фазовый перенос ионов меди (II) из водной в органическую (хлороформ, толуол) фазу при комплексообразовании с гидрофобным низкомолекулярным лигандом (4.15) протекает очень легко. В то же время хелатирование его полимерным аналогом (4.16) затруднено. Однако замена короткого и гидрофобного метиленового мостика в (4.16) на длинные гидрофильные этилендиаминовые (4.17) или метиленаминовые (4.18) звенья придает значительную гидрофильность и пространственную подвижность хелатирующим фрагментам для преодоления как трудностей диффузии ионов в полимерной среде, так и стерического ингибирования полимер-связанных лигандов [137].

(4.15) R = CH_2, R′ = CH_3

(4.16) R = CH_2, R′ = ПС

(4.17) R = CH_2NH, R′ = ПС

(4.18) R = $NHCH_2CH_2NH$, R′ = ПС

Если же полимерная цепь создает препятствия для образования хелатных комплексов (как в случае полистирола с закреплен-

ными в положении 4 бензольного кольца группами 2,2′-дипиридила [113]), то наблюдается монодентатное связывание металла:

Другими словами, макролиганд позволяет проследить за стадийным механизмом образования ММХ, выделить промежуточные продукты и стабилизировать неустойчивые в случае низкомолекулярных аналогов комплексы.

Таким образом, на локальном уровне ПХЭ близок к хелатному при правильном выборе компонентов модельной реакции. Однако при этом необходимо учитывать полимерный характер хелатирующего лиганда и обусловленные этим вклады в энтропию хелатообразования. Если рассмотреть реакцию

$$[CuX]^+ + Y^- \rightleftarrows [CuY]^+ + X^-,$$

где Y^- — полиамидоамин, X^- — его низкомолекулярный аналог, то вклад переноса будет равен нулю (не изменяется число частиц). Тогда изменение свободной энергии может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta G = -2{,}303RT\Delta(\lg\beta_n) = -A_{эл} - TS_{ст};$$
$$\Delta(\lg\beta_n) = \lg\beta_{[CuY]^+} - \lg\beta_{[CuX]^+},$$

где $A_{эл}$ — потеря электростатической энергии при перемещении заряда катиона от отрицательного заряда на полимере в бесконечность; $S_{ст}$ — статистический фактор.

Для расчета изменения энтальпии и энтропии процесса лигандного обмена используются следующие уравнения:

$$\Delta H = -A_{эл}[1 + (T/\varepsilon_{эф})(\delta\varepsilon_{эф}/\delta T)];$$
$$\Delta S = -A_{эл}[(1/\varepsilon_{эф})(\delta\varepsilon_{эф}/\delta T) + S_{ст}]$$

(где $\varepsilon_{эф}$ — эффективная диэлектрическая проницаемость). Как и следовало ожидать, ΔH этого процесса равно нулю [709], что

ТАБЛИЦА 4.4. *Термодинамические функции для реакции лигандного обмена*

$\Delta(\lg\beta_n)$	$-\Delta G$, кДж/моль	$TS_{ст}$, кДж/моль	$S_{ст}$, Дж/(К·моль)	$\Delta(\lg\beta_n)$	$-\Delta G$, кДж/моль	$TC_{ст}$, кДж/моль	$S_{ст}$, Дж/(К·моль)
0,65	3,72	3,72	12,5	−0,10	−0,59	−0,59	−2,0
0,45	2,55	2,55	8,6	−0,13	−0,75	−0,75	−2,5
0,31	1,76	1,76	5,9	−0,20	−1,13	−1,13	−3,8
0,22	1,26	1,26	4,2	−0,40	−2,30	−2,30	−7,7
0,06	0,33	0,33	1,1	−0,49	−2,80	−2,80	−9,4
0,01	0,04	0,04	0,1	−0,73	−4,18	−4,18	−14,0
−0,02	−0,13	−0,13	−0,4				

свидетельствует об однотипном лигандном окружении ионов меди(II) в НМХ и ММХ. В то же время энтропийная составляющая уменьшается от положительных к отрицательным значениям с увеличением степени превращения (табл. 4.4). Она достигает нуля (т. е. состояния, когда ПХЭ равен ХЭ), когда половина отрицательных зарядов на полимере связана с ионами меди(II), или, другими словами, когда наблюдается равенство положительных и отрицательных зарядов на полимере. Дальнейшее же добавление ионов меди приводит к ситуации с преимущественным числом положительных зарядов на полимере, что вызывает протекание обратной реакции.

При увеличении степени координации и уменьшении длины полимерных цепей необходимо уже учитывать молекулярный уровень ММХ, поскольку эти параметры оказывают значительное влияние на форму и конформацию макромолекулы в растворе. Так, сравнительно часто хелатообразование позволяет стабилизировать нехарактерные для исходного полимера конформерные и таутомерные формы. В частности, значительные изменения формы П2ВП выявлены [667] при его взаимодействии с $Co(acac)_2$. Конформационные переходы зарегистрированы [587] в линейных полиамидоаминах при хелатообразовании с ионами меди(II): участие в реакциях атомов азота главной цепи сопровождается конформационными переходами, влияющими на свойства всей макромолекулы, так как места соединений различных мономерных звеньев (шестичленные хелатные диацилпиперазиновые циклы) являются очень жесткими (4.19).

$$\begin{array}{c} >N-C(=O\cdots)-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_2-CH_2-C(=O\cdots)-N< \\ \text{(both O and both N coordinated to } Cu^{2+}\text{)} \end{array} \qquad (4.19)$$

Для комплексов поли-L-лизин (ПЛ) — гем и ПЛ — гемин установлено [722], что при низких степенях координации доля спиральной структуры и вязкость раствора не изменяются. Этот

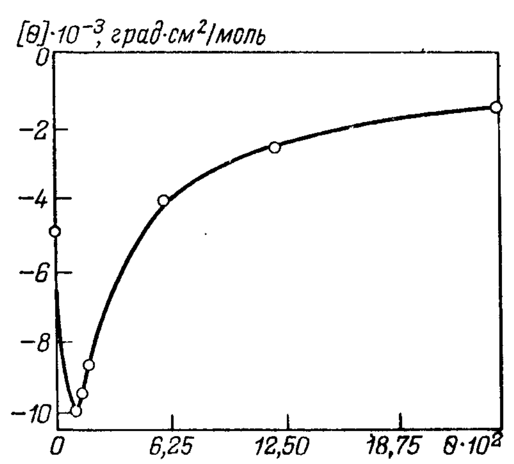


Рис. 4.6. Зависимость эллиптичности полиглутаминовой кислоты от степени координации ионов Cu^{2+}

результат приводит к выводу, что полученный ММХ является внутримолекулярным, а спиральная структура имеет вид (4.20).

NH_2 Fe NH_2 NH_2 Fe NH_2 Fe NH_2

(4.20) (4.21)

Если соотношение [ПЛ] : [гем] меньше 10, то содержание спиральной структуры уменьшается, что свидетельствует о наличии стерических затруднений для ее реализации из-за координации громоздких комплексов (4.21). Добавление ионов [Fe (2, 2′, 2″, 2‴-тетрапиридил)]$^{3+}$ к растворам Na-поли-*L*-глутамата увеличивало содержание α-спиральной формы при тех значениях pH, когда обычно доминировал клубок [723]. При взаимодействии ионов меди(II) с поли-N^5-(3-гидроксипропил)-*L*-глутамином (ПГА) α-спиральная конформация превалирует до $\theta = 6{,}25 \cdot 10^{-2}$, а повышение этого значения приводит к изменению конформации цепи (рис. 4.6) [724].

При переходе от разбавленного к концентрированному раствору и массе существенно возрастает межмолекулярное взаимодействие как исходных полимеров, так и металлохелатов на их основе. Это приводит к необходимости учитывать третий уровень пространственной организации ММХ. На параметры межмолекулярного взаимодействия влияют донорная способность функциональных групп, определяющая прочность комплекса и межмолекулярное взаимодействие, их удаленность от основной цепи, наличие и размеры заместителей. Эти факторы приводят к тому, что часто полимерные комплексы образуют более совершенные морфологические структуры, чем исходные макролиганды. Так, детально выявлены [242] структурные изменения в ССДВБ при алкилировании его 5-хлорметил-8-гидроксихинолином в нитробензоле в присутствии $AlCl_3$ (рис. 4.7). На стадии прикрепления комплекса к полимеру происходила его реорганизация — микросетчатые перегруппировки и скручивание полимера. Структурные изменения подчиняются стерическим требованиям металла-комплексообразователя (минимальные потери свободной энергии), при этом во

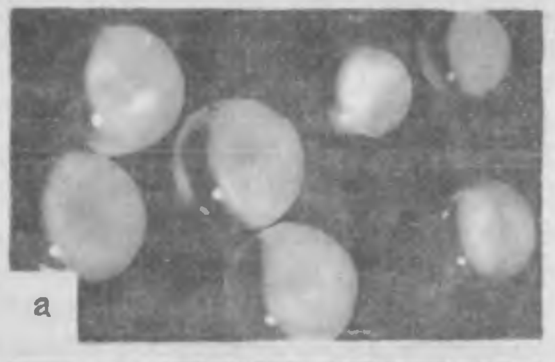




Рис. 4.7. Форма полимера, образующегося при взаимодействии ССДВБ и 5-хлорметил-8-гидроксихинолина в присутствии $AlCl_3$ при смешении всех компонентов в растворе *(а)* и при обработке $AlCl_3$ сухого ССДВБ, пропитанного 5-хлорметил-8-гидроксихинолином *(б)*

всех случаях способность к скручиванию цепных молекул зависит от жесткости цепи и природы растворителя. Этими факторами можно ослабить или, наоборот, усилить скручивание или растяжение цепи.

Поскольку строение комплексов во многом определяется условиями их получения, то, по-видимому, образуются термодинамически неравновесные продукты, для которых необходимо учитывать время релаксации и, следовательно, динамику изменения нужных свойств. В жесткоцепных полимерах возникающие межцепные сшивки значительно изменяют их надмолекулярную организацию, что приводит к «ожесточению» цепей и должно проявляться в изменении релаксационных переходов в цепях и их сегментах. Очевидно, наибольшее влияние испытывает α-релаксация, связанная с микроброуновским движением длинных сегментов вблизи $T_с$. При малых степенях заполнения макролиганда общее ограничение подвижности цепей незначительно, а по мере ее увеличения образуется все большее и большее число сшивок между соседними цепями, что должно привести к возрастанию $T_с$. β-Релаксация практически не зависит от содержания металла. При циклизации с повышением содержания металла $T_с$ должна возрастать вследствие «ожесточения» отдельных участков и уменьшения подвижности всей цепи.

Проведенные исследования показывают, что основные отличия в реакциях MX_n со сшитыми ХМЛ сводятся к большим изменениям свободной энергии в процессе. Это приводит к тому, что полимерный характер таких лигандов должен проявляться более сильно, чем в разбавленных растворах, и в большей мере должны быть выражены присущие ему особенности хелатообразования. Если в случае линейных полимеров хелатирование протекает с больши-

ми скоростями, то в сетках они обычно идут в диффузионной области (диффузия MX_n к хелатирующим фрагментам через гидродинамическую пленку, образование внешнесферных комплексов и их трансформация во внутрисферные и т. д.). Поэтому вследствие более низких концентраций реагентов в месте реакции брутто-состав комплексов может быть иной, чем в растворимых полимерах. Вынесение реакционных центров на поверхность сшитого носителя приводит к увеличению β_n; с удлинением цепи, отделяющей хелатирующую группу от поверхности (возрастание гибкой цепи), это различие еще более увеличивается, в предельном случае приближаясь к низкомолекулярным аналогам.

Следует отметить, что варьируя степень координации, можно наблюдать обратимый переход между внутри- и межмолекулярными металлохелатами. Это можно продемонстрировать следующей схемой комплексообразования ионов железа(III) с полигидроксамовыми кислотами (схема 4.II) [725]. При высоких концентрациях полимера гидроксамовые группы из различных полимерных цепей расположены ближе друг к другу, чем хелатирующие фрагменты на одной и той же цепи. Это повышает вероятность образования межмолекулярных связей (путь 1) до такой степени, что сшивки становятся существенной особенностью процесса и наблюдается повышение вязкости (рис. 4.8). При дальнейшем добавлении ионов железа (III) сшитые комплексы состава 3 : 1 превращаются в комплексы состава 1 : 1 (путь 2), причем благодаря разрушению сшивок каждый ион железа связывается только с одной группой гидроксамовой кислоты. Подобное повышение вязкости благодаря межмолекулярному сшиванию через хелатообразование металлов наблюдалось [332] при добавлении солей щелочных металлов к стирол-краун-эфирным сополимерам.

При низких концентрациях полимера соседние гидроксамовые группы на той же цепи расположены ближе, чем группы из различных полимерных цепей, поэтому вероятность сшивания низка. При этих условиях комплекс железа образуется внутримолекулярно (путь 3), вызывая уменьшение предельных размеров беспорядочного клубка полимера и соответствующее уменьшение вязкости

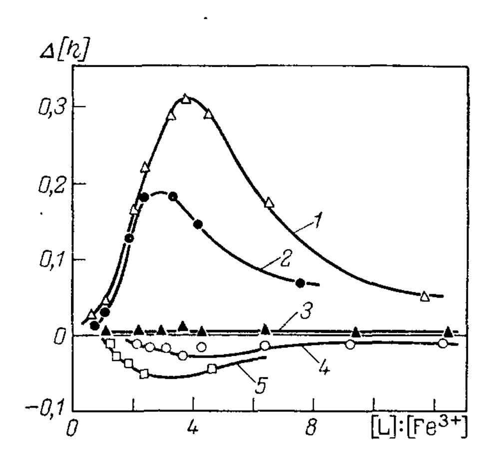
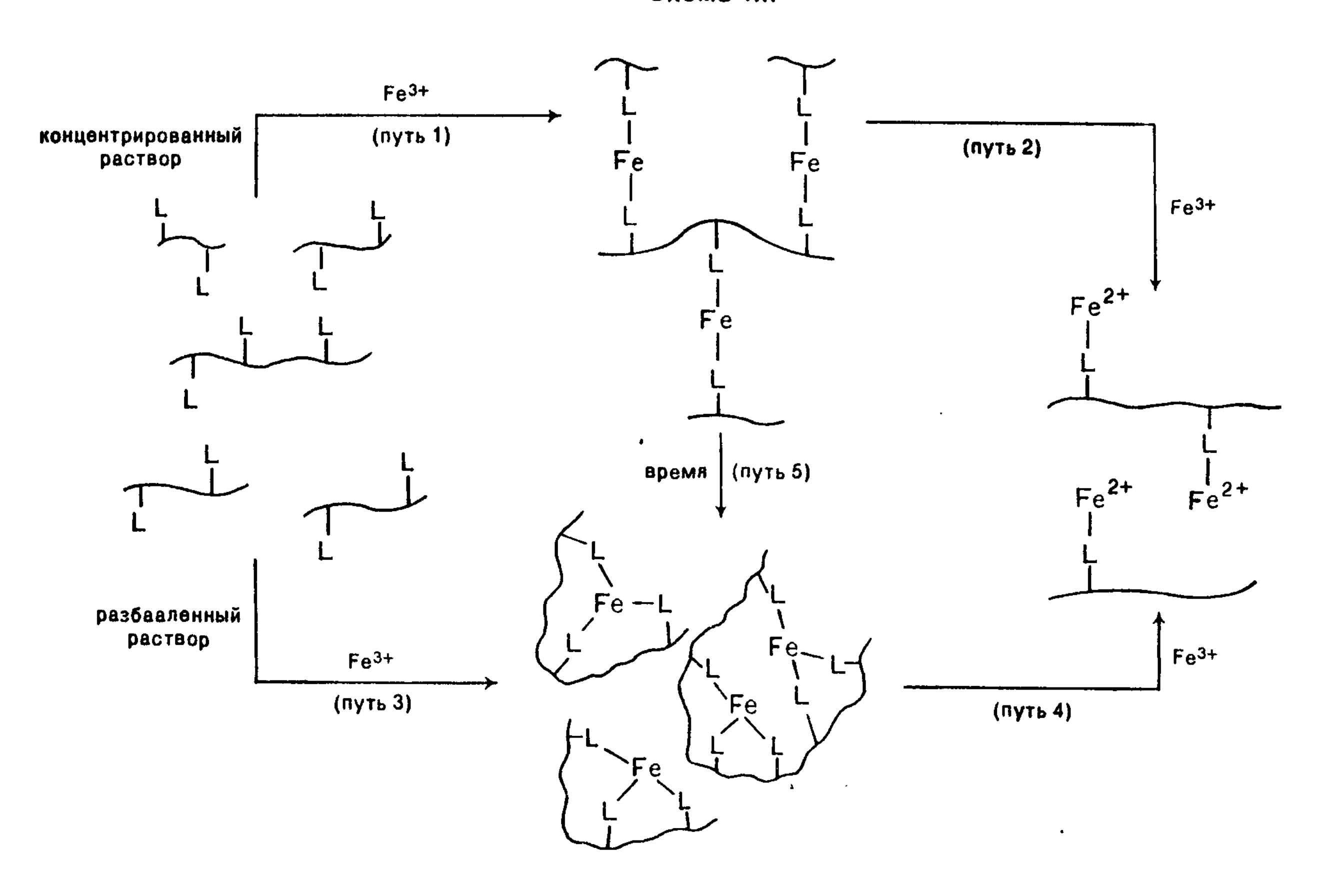


Рис. 4.8. Зависимость изменения характеристической вязкости полимера, содержащего 0,749% (мол.) гидроксамовых звеньев от соотношения [L]:[Fe] при концентрации полимера 4,90 *(1)*, 3,25 *(2)*, 1,0 *(3)*, 0,75 *(4)* и 0,50 г/л *(5)*

Схема 4.II



концентрированный раствор
Fe^{3+}
(путь 1)
(путь 2)
Fe^{3+}
Fe
Fe^{2+}
время
(путь 5)
разбааленный раствор
Fe^{3+}
(путь 3)
(путь 4)
Fe^{3+}

(см. рис. 4.8). С повышением содержания хелатирующих фрагментов изменение вязкости становится более значительным, так как возрастает плотность сшивок (при высоких концентрациях полимера) и внутримолекулярное комплексообразование (при низких концентрациях полимера). Следует отметить, что молекулярная масса полимера оказывает большее влияние на изменение вязкости, чем содержание хелатирующих фрагментов [725].

Образующиеся при высоких концентрациях сшитые полимеры являются кинетическими продуктами, которые во времени превращаются в термодинамически более устойчивые внутримолекулярные комплексы (путь 5). Благодаря обратимости реакции иона железа(III) с гидроксамовыми кислотами в данном случае наблюдается химическое равновесие. Поскольку химическая связь в обоих случаях является одной и той же, то ΔH должно быть равно нулю, и, следовательно, превращение обусловлено энтропийными факторами. Переход межмолекулярных хелатов во внутримолекулярные является реакцией первого порядка и описывается константами $5{,}21 \cdot 10^{-6} с^{-1}$ при 303 K и $49{,}7 \cdot 10^{-6} с^{-1}$ при 333 K. Энергия активации и изменение энтропии составили 63,3 кДж/моль и +1 э.е. соответственно.

Для процессов образования межмолекулярных металлохелатов наиболее важными являются следующих два свойства: критическая концентрация полимера (C^0) и температура перехода жидкость $\rightleftarrows$ гель ($T_п$). C^0 представляет собой концентрацию, выше которой межмолекулярные взаимодействия становятся существенными (рис. 4.9) [726]. Следует отметить, что критическая концентрация полимера обратно пропорциональна его молекулярной массе [727]. Выше критической концентрации $T_п$ практически не зависит от концентрации и молекулярной массы полимера (рис. 4.10). Зависимость, представленная на рис. 4.10, описывается соотношением

$$T_п = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R\ln[(C - C^0)/C^0]},$$

полученным исходя из классической теории гелеобразования [728]. Кроме того, это уравнение показывает, что $T_п$ является главным образом функцией термодинамических свойств, свя-

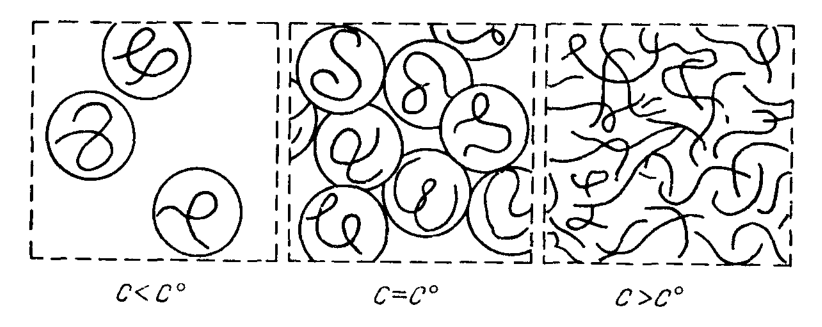


Рис. 4.9. Схематическое изображение полимера при его различных концентрациях

занных с образованием металл-полимерных связей (т. е. ΔH^0 и ΔS^0).

Расстояние между хелатирующими фрагментами при образовании внутри- ($r_{цепь}$) и межмолекулярных ($r_{гель}$) металлохелатов

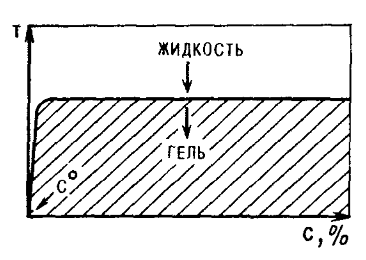


Рис. 4.10. Диаграмма жидкость ⇄ гель

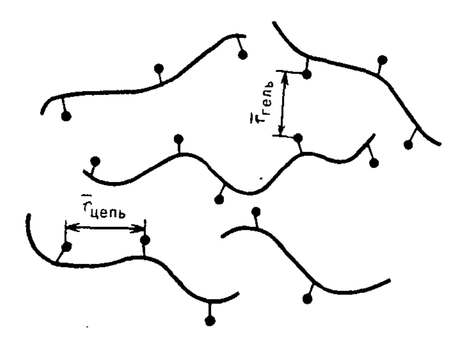


Рис. 4.11. Схематическое изображение образования внутри-($r_{цепь}$) и межмолекулярных ($r_{гель}$) хелатов

(рис. 4.11) можно определить путем статистического рассмотрения в предположении соприкасающихся сфер. Расстояние $r_{гель}$ дается уравнением

$$r_{гель}=S/(N_{хф}/2)^{1/3},$$

де S — длина стороны ящика из плотно упакованных сфер; $N_{хф}$ — число хелатирующих фрагментов на 1 см^3.

$N_{хф}$ определяется уравнением

$$N_{хф}=(C_p/100\overline{M}_s)X_{хф}N,$$

где C_p — концентрация полимера в точке гелеобразования (г/л); $\overline{M}_s$ — средняя молекулярная масса элементарного звена; $X_{хф}$ — мольная фракция хелатирующих фрагментов в полимере; N — число Авогадро.

Расстояние между ХФ на одной цепи ($r_{цепь}$) является функцией мольной фракции хелатирующих звеньев в полимере и размеров полимеров, определяемых растворителем. Предполагая, что полимер в растворе представляет собой беспорядочный клубок (см. разд. 2.1), $r_{цепь}$ может быть вычислена по уравнениям

$$r_{цепь}=r_0\alpha; \qquad r_0^2=C_\infty nl^2,$$

где r_0 — корень квадратный из расстояния между соседними ХФ; n — среднее число химических связей, разделяющих ХФ; l — длина связи (0,154 нм); C_∞ — характеристическое отношение, учитывающее возрастание в размере полимера в модели беспорядочного клубка как результат эффектов ближнедействия; α — фактор расширения, учитывающий увеличение размеров благодаря взаимодействиям полимера с растворителем.

В качестве примера можно привести результаты расчетов $r_{цепь}$ (числитель, нм) и $r_{гель}$ (знаменатель, нм) для сополимеров, содержащих 0,259; 0,749 и 1,80% (мол.) гидроксамовых фрагментов [725]:

0,259	12,8/11,2
0,749	6,8/6,4
1,80	4,2/4,9

Анализ этих данных свидетельствует о том, что гидроксамовые группы полимеров реагируют беспорядочно и образуют бесконечные сетки только тогда, когда вероятность межмолекулярного связывания металла превышает 50%.

4.4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ММХ

В настоящее время для изучения строения ММХ используют широкий набор химических и физико-химических методов исследования [10, 32, 729, 730]. Несомненно, что на строение ММХ оказывает большое влияние значительное число факторов, поэтому, как отмечалось в разд. 4.3, целесообразно описывать строение ММХ с учетом трех уровней их пространственной организации (локальный, молекулярный и надмолекулярный). Между этими уровнями существует теснейшая связь, поэтому ряд методов исследования позволяет определить детали строения ММХ сразу на нескольких уровнях.

Прежде всего следует отметить элементный анализ, с помощью которого можно не только контролировать степень координации металла, но и определять стехиометрию комплексов. Как правило, анализ на углерод и водород не имеет смысла, учитывая полимерный характер исходных лигандов и полученных на их основе ММХ. Элементный анализ на азот, фосфор, серу, галогены во многих случаях дает ценную информацию о составе, а иногда и о строении ММХ. Однако наибольшее распространение получил элементный анализ на металл, при этом вначале выделяют металл из полимерного комплекса, а затем проводят его определение обычными методами, из которых чаще всего используют атомно-абсорбционный [175, 594, 596]. Другими словами, в этом случае не разрушают полимерный лиганд, и комплекс может быть вновь получен взаимодействием компонентов. Для выделения связанных металлов из ММХ используют самые различные методы. Так, селективную экстракцию ионов Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} проводят натриевой солью ЭДТУ [731]; раствором NH_3—NH_4Cl [732] или 3н. H_2SO_4 [167] вымывают (в течение 16 ч) связанные в хелат ионы Ni^{2+} или Cu^{2+}; для удаления Cu^{2+} из политиосемикарбазида наиболее пригодными оказались теплые водные растворы 1,4-бензохинона или гидрохинона [733] и т. д. Используются также разнообразные деструктивные методы, приводящие к полному разрушению ММХ (например, путем кипячения полимерных комплексов в смеси кислот [591]).

Как известно, наиболее прямыми методами определения пространственного строения химических соединений являются дифракционные и особенно метод рентгеноструктурного анализа. Однако применимость этого метода к исследованию строения ММХ крайне ограничена, поскольку его объектами могут быть только кристаллические вещества, а получать монокристаллы ММХ очень трудно из-за их высокой молекулярной массы. Ис-

пользование метода рентгеновской дифракции было показано на примере комплекса меди(II) с поли-*о*-изофталоилизофталамидоксимом [231]. Дифракционные картины ММХ и исходного полимера практически не отличаются друг от друга (см. рис. 3.1), что свидетельствует о близкой пространственной структуре этих соединений. Другими словами, в данном случае ион меди конкурирует с водородной связью между полимерными цепями. Однако, поскольку ион меди(II) имеет больший объем, чем водородная связь, то наблюдается увеличение межплоскостных расстояний [231].

Колебательная спектроскопия (инфракрасная и комбинационного рассеяния) является одним из наиболее удобных методов исследования внутренней координационной сферы комплексов и места локализации координационных связей. В колебательном спектре можно выделить характеристические частоты, которые смещаются, часто весьма значительно, при хелатообразовании. На этом основании судят о месте локализации координационной связи в ММХ. Так, в отличие от исходной поли-*м*-N-акрилоиламинобензойной кислоты, в ИК спектре которой наблюдается широкая полоса средней интенсивности в области 3100—3400 $см^{-1}$ благодаря ν(OH) и ν(NH), в спектрах ее комплексов с переходными металлами присутствует хорошо разрешенная узкая полоса поглощения около 3300 $см^{-1}$, относящаяся к ν(NH). Кроме того, ИК спектр полимера характеризуется сильными полосами поглощения карбонильной (1690) и амидной (1660 $см^{-1}$) групп. При комплексообразовании первая полоса исчезает, а вторая смещается до 1650—1670 $см^{-1}$. В то же время в спектрах комплексов появляются две новые полосы при 1600 и 1460 $см^{-1}$ благодаря ν_s(C=O) и ν_{as}(C=O) карбоксильной группы. Сильная полоса поглощения при 1280 $см^{-1}$ в спектре лиганда, относящаяся к плоскостным колебаниям водородно-связанной OH-группы, смещается до $\approx$1250 $см^{-1}$ в спектрах комплексов, вероятно, благодаря координации металла через карбоксильный кислород. На основании этих данных комплексам приписана следующая структура [734]:

Следует отметить, что применимость метода колебательной спектроскопии к исследованию ММХ является ограниченной с учетом их полифункционального характера.

Для комплексов металлов весьма интересной представляется дальняя инфракрасная область, в которой проявляются валентные

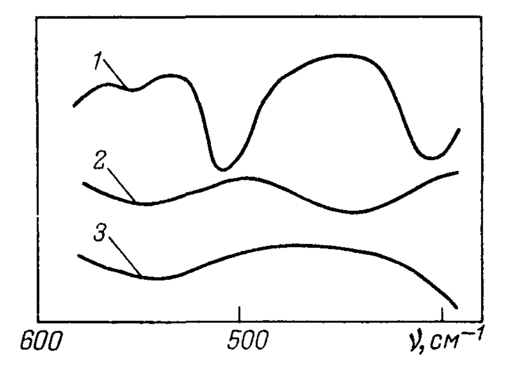


Рис. 4.12. ИК спектры комплексов меди (II) с метилгидроксамовой кислотой *(1)* и полигидроксамовыми кислотами с $M_n = 640$ *(2)* и 17 000 *(3)*

колебания связей металл — лиганд. В качестве примера на рис. 4.12 представлены спектры комплексов меди(II) с метилгидроксамовой кислотой (4.22) и ее полимерными аналогами (4.23) и (4.24) в дальней ИК области. В данном случае полоса поглощения при 550 см$^{-1}$ в ИК спектре НМХ относится к колебаниям $\nu_{Cu-O} + \nu_{C-N}$. Эта полоса смещается в низкочастотную область с увеличением молекулярной массы ММХ. В этом же направлении смещается

$(CH_3)C$ — NH, $C=O \rightarrow Cu$, $N-O-Cu$; Cu — $O-NH$, $O=C(CH_3)$ (4.22)

$\sim CH-CH_2 \sim$; C — NH, $O \rightarrow Cu \leftarrow O$; HN — C; $\sim CH_2-CH \sim$

(4.22) (4.23) ($M_n = 600$)
(4.24) ($M_n = 7000$)

и полоса при 516 см$^{-1}$ в спектре комплекса (4.22), которая относится к деформационным колебаниям кольца и фрагмента O=C—C—. Учитывая, что порядок частот валентных колебаний M—O и их силовых постоянных соответствует порядку констант устойчивости комплексов β-дикетонов, можно полагать, что стабильность комплексов меди с полигидроксамовой кислотой уменьшается с повышением молекулярной массы [290].

Электронная спектроскопия (ультрафиолетовая, видимая и ближняя ИК области спектра) наиболее часто применяется при исследовании комплексов переходных металлов. При этом следует различать три основных типа полос:

1) внутрилигандные полосы, отвечающие переносу электрона с заполненных орбиталей лиганда на свободные;

2) полосы переноса заряда, характеризующиеся довольно высокой энергией и значительной интенсивностью;

3) *d*-*d*-переходы, т. е. переходы электронов между *d*-орбиталями, локализованными на центральном атоме металла.

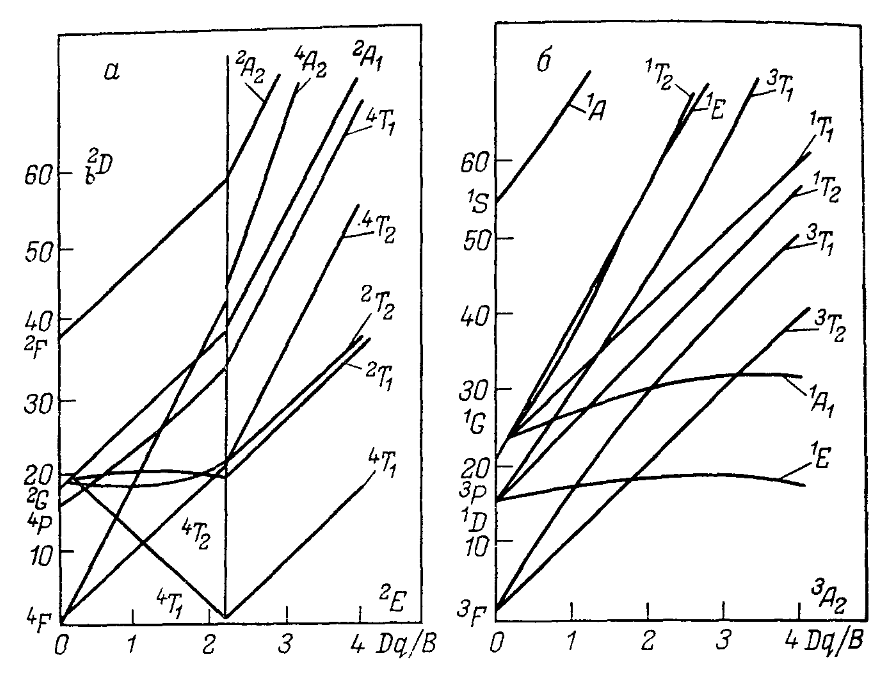


Рис. 4.13. Диаграммы энергетических уровней Танабе — Сугано для d^7-*(а)* и d^8-ионов *(б)*

Для характеристики ММХ в основном используют полосы переноса заряда (определяя по ним, например, стехиометрию комплекса, как показано на рис. 4.4) и *d-d*-переходы, непосредственно связанные с пространственным и электронным строением комплекса. При переходе от газообразного иона к координационному соединению число энергетических уровней (термов), а соответственно и спектральных полос, увеличивается (см. рис. 1.1). Наиболее удобные энергетические диаграммы были предложены Танабе и Сугано и представлены для некоторых переходных металлов на рис. 4.13. В них на оси абсцисс отложена величина Dq/B, а по оси ординат — E/B, где Dq — параметр расщепления,

ТАБЛИЦА 4.5. *Электронные переходы и параметры расщепления комплексов никеля (II) с промышленными сорбентами, содержащими группы иминодиуксусной кислоты**

Комплекс	Переходы, см$^{-1}$			Параметры			Ссылка
	ν_1	ν_2	ν_3	Dq, см$^{-1}$	B', см$^{-1}$	β	
$NiCl_2$—ES 466 (≈70%)	9090	14700	25000	909	829	0,768	[10]
$NiCl_2$—ES 466 (≈50%)	9200	15800	25000	920	880	0,815	[10]
$NiCl_2$—ES 466 (≈25%)	9090	14700	25000	909	829	0,768	[10]
$NiCl_2$—Chelex-100 (50—70%)	9500	15600	25300	950	830	0,768	[736]
$NiCl_2$—Chelex-100 (0,5—30%)	9500	15400	25500	950	830	0,768	[736]
$Ni(ClO_4)_2$—Chelex-100 (50—70%)	9440	15300	25400	945	825	0,764	[736]
$Ni(ClO_4)_2$—Chelex-100 (30—50%)	9500	15500	25600	950	840	0,778	[736]

* Обозначения сорбентов см. табл. 8.9, в скобках дана степень координации.

E — энергия терма, B — параметр Рака. Следует отметить, что параметр Рака в комплексе отличается от параметра Рака в газообразном ионе благодаря межэлектронному отталкиванию, а их отношение получило название нефелоауксетического параметра β:

$$\beta = B_{\text{компл}}/B_{\text{газ}} < 1.$$

Величина β характеризует ковалентность металл-лигандных связей. В качестве примера применения метода электронной спектроскопии можно привести результаты исследования комплексов никеля(II) с промышленными сорбентами, содержащими группы иминодиуксусной кислоты (табл. 4.5). В электронных спектрах этих ММХ наблюдаются три разрешенных по спину d-d-перехода:

$$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(\nu_1), \rightarrow {}^3T_{1g}(F)(\nu_2), \rightarrow {}^3T_{1g}(P)(\nu_3).$$

Первая полоса соответствует параметру расщепления $10Dq$, а параметр Рака может быть вычислен, например, по следующему уравнению:

$$B' = (\nu_3 + \nu_2 - 30Dq)/15.$$

Согласно [735] рассмотрение величин Dq и B позволяет определить координационный узел в октаэдрических комплексах никеля (II). В частности, величина Dq для NiO_6 хромофора находится в области 850—900 $см^{-1}$ и повышается при переходе к NiO_4N_2 хромофору. Данные табл. 4.5 показывают, что координационный узел комплексов в данном случае соответствует формуле NiO_4N_2.

Магнетохимия применяется при изучении комплексов металлов, имеющих неспаренные электроны. Магнитный момент с учетом только спинового взаимодействия определяется по формуле

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}$$

(где g — g-фактор, S — спиновое число данного иона). Однако реальные значения магнитных моментов отличаются от чисто спиновых благодаря спин-орбитальному взаимодействию. По величине магнитного момента иногда можно судить о пространственном окружении иона металла в комплексе. Так, для октаэдрических комплексов Co^{2+} магнитные моменты должны находиться в интервале 4,70—5,20 М.Б., а для тетраэдрических — 3,90—4,50 М.Б. Для комплексов кобальта(II) с ПЭ-пр-полиенаминокетонами $\mu_{эф}$ равно 4,15—4,25 М.Б., на основании чего был сделан вывод об их тетраэдрическом строении [175].

В отсутствие спин-спиновых взаимодействий магнитная восприимчивость $\chi'_м$ подчиняется закону Кюри:

$$\chi'_м = C/T$$

(C — константа Кюри). При наличии обменных взаимодействий $\chi'_м$ не подчиняется закону Кюри, а описывается законом Кюри —

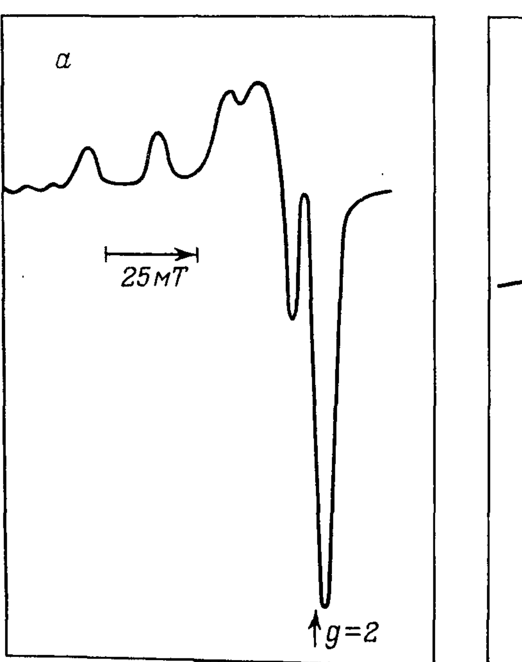
Вейсса:

$$\chi'_{\text{м}} = C/(T-\theta)$$

(θ — константа Вейсса, К). Если взаимодействие является антиферромагнитным, то $\theta<0$, а если ферромагнитным — то $\theta>0$. В качестве примера можно привести комплекс меди(II) с поли-N-ацетилдегидроаланином [737], имеющий при 293 К магнитный момент, равный 1,3 М.Б., что свидетельствует о наличии обменных взаимодействий антиферромагнитного типа.

Электронный парамагнитный резонанс используется для получения информации о валентном состоянии металла, ковалентности связи металл — лиганд, природе лигандов и стереохимии окружения иона металла. Спектр ЭПР позволяет определить g-фактор, константы сверхтонкой структуры и площадь под кривой поглощения. Наиболее перспективно использование данных ЭПР спектроскопии для соединений Cu^{2+} и Mo^{5+}, а при низких температурах — для комплексов Mn^{2+}, Co^{2+} и Fe^{2+}.

В качестве примера использования метода ЭПР можно привести изучение комплекса меди(II) с сополимером метакрилат — этилендиметакрилат, модифицированным en [738]. Спектр этого комплекса является типичным для плоскоквадратных комплексов меди(II) и идентичен спектру низкомолекулярного комплекса меди(II) (рис. 4.14). Поэтому ММХ можно описать как квадрат или почти квадрат с координированными атомами азота двух этилендиаминовых групп по осям x и y, а также нитрат-ионами или молекулами воды, слабо координированными вдоль оси z.



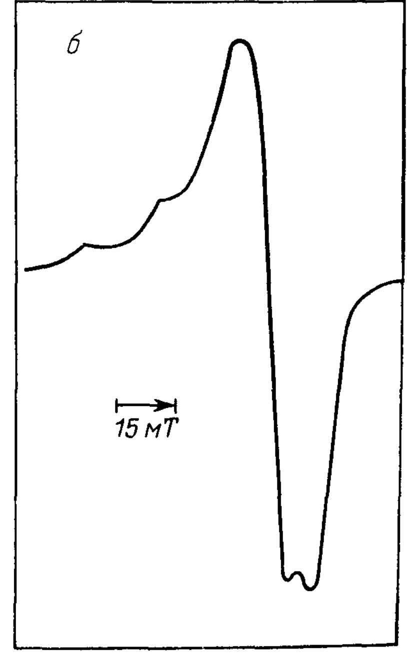


Рис. 4.14. Спектры ЭПР комплекса меди (II) с полимером, содержащим группы en (*а*), и его низкомолекулярного аналога (*б*)

Спектры ЭПР позволяют получить прямое доказательство химической связи между ионом металла и лигандом. Так, комплекс, образующийся между целлюлозой и дигидроксоэтилендиамином меди (II), рассматривался как межмолекулярный. Однако изучение взаимодействия дигидроксоэтилендиаминового комплекса меди с целлюлозой и ее аналогами методом ЭПР спектроскопии показало, что это взаимодействие имеет химическую природу. Это обусловлено более сильным взаимодействием меди с 2,3-гидроксильными группами пиранозидного кольца по сравнению со слабым аксиальным взаимодействием [739].

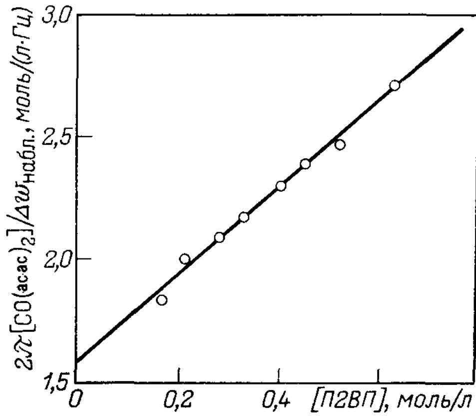
Ядерный магнитный резонанс интенсивно применяется, особенно в последние годы, при изучении детальной структуры ММХ. Наибольшее распространение получил ЯМР на протонах (ПМР), реже используются методы ЯМР ^{13}C, ^{31}P и т. д. Однако возможности этого метода ограничены из-за низкой растворимости макромолекулярных соединений. В общем случае хелатообразование металлов приводит к смещениям, расщеплениям или уширениям пиков в спектре ЯМР, как это, например, наблюдалось в случае комплекса *цис*-[Co (en)$_2$ ПВП·Cl]Cl_2 в ДМСО-d_6 [669]. На основании этих смещений можно рассчитать термодинамические параметры процесса хелатообразования. Например, константа образования комплекса Co(acac)$_2$ с П2ВП была вычислена по уравнению

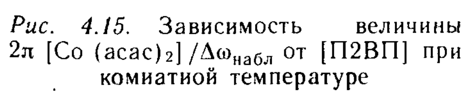
$$2\pi\,[\mathrm{Co(acac)_2}]/\Delta\omega_{\text{набл}} = 1/K\Delta\omega_{\mathrm{M}} + [\text{П2ВП}]/\Delta\omega_{\mathrm{M}}$$

(где $\Delta\omega_{\text{набл}}$ и $\Delta\omega_{\mathrm{M}}$ — наблюдаемый и внутренний парамагнитные сдвиги). Эта зависимость является линейной (рис. 4.15) и приводит к величине $K = 1{,}2$ моль$^{-1}$ при комнатной температуре.

В последние годы показана возможность использования твердофазного ЯМР для исследования полимерных комплексов [740]. Следует отметить также применение ЯМР ^{23}Na и ^{43}Ca для определения стабильности их комплексов с биополимерными лигандами. Так, определяли устойчивость комплексов Na^+ с РНК по изменению времени релаксации с изменением pH среды [741].

Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (спек-




Рис. 4.15. Зависимость величины 2π [Co (acac)$_2$]/$\Delta\omega_{\text{набл}}$ от [П2ВП] при комнатной температуре

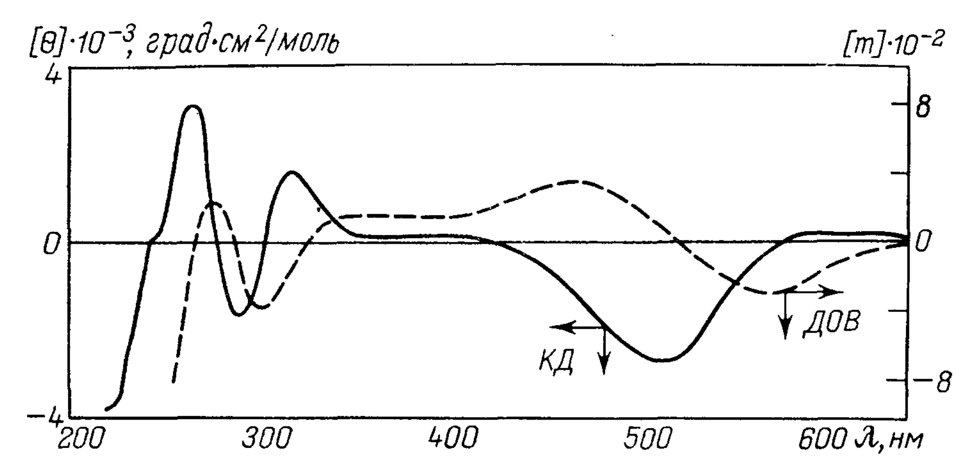


Рис. 4.16. Спектры КД и ДОВ поли-*L*-лизина и его комплекса с медью (II)

троскопия EXAFS) используется в основном для определения межатомных расстояний и типа координации. Однако этот метод характеризуется некоторой неопределенностью в интерпретации экспериментальных данных, что требует тщательной проверки на соединениях с известной структурой [742].

Методы кругового (циркулярного) дихроизма (КД) и дисперсии оптического вращения (ДОВ) широко применяют для определения микроокружения центрального атома и особенно структуры полимерного лиганда. В качестве примера на рис. 4.16 приведены спектры КД и ДОВ комплекса меди (II) с поли-*L*-лизином [743], а мольная эллиптичность некоторых максимумов в спектрах КД представлена в табл. 4.6. Эти данные свидетельствуют о том, что повышение концентрации меди приводит к уменьшению α-спиральной формы лиганда. Такая асимметрия звеньев комплекса меди объясняется координацией пептидных атомов азота.

ТАБЛИЦА 4.6. *Мольная эллиптичность комплексов меди (II) с поли-L-лизином при* pH 10,5

θ	T, K	[θ]·10⁻³ (град·см²/моль) при λ (нм)					Содержание спирали*, %
		222	255	290	320	510	
0,10	296	−8,2	4,3	−2,2	1,8	−3,5	27
0,13	296	−5,3	3,7	−2,5	1,9	−3,9	17
0,15	296	−2,0	4,4	−2,3	1,6	−3,7	6

* Вычислено из [θ] при 222 нм.

Из других методов, используемых при изучении ММХ, отметим также рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), позволяющую достаточно надежно определить валентность переходного металла. Так, взаимодействие ацетата палладия с ПЭ-пр-полинатриевой солью акрилацетальдегида сопровождает-

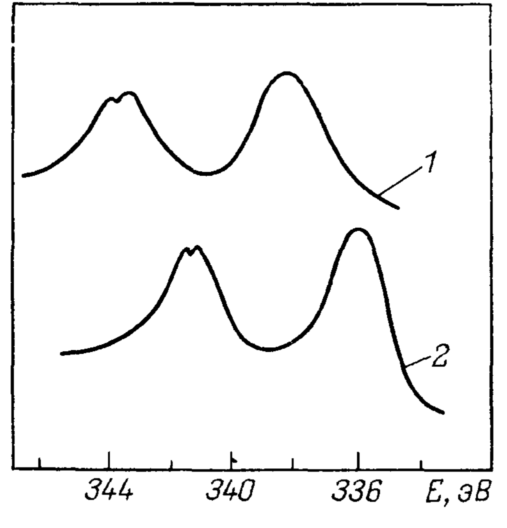


Рис. 4.17. РФЭС спектры ацетата палладия *(1)* и продукта его взаимодействия с ПЭ-пр-полинатриевой солью акрилацетальдегида *(2)*

ся смещением пика $Pd_{3/2}$ с 343,9 до 340,8 эВ в РФЭС спектре (рис. 4.17), показывая восстановление палладия до нульвалентного состояния [744].

Наряду с описанными выше используют также мессбауэровскую спектроскопию [266, 745, 747], термические исследования [746] и т. д. Применение этих методов будет показано при обсуждении отдельных представителей ММХ.

Глава 5
МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Проблема влияния полимерной природы лиганда на физико-химические свойства и строение металлоциклов, связанных с полимерной цепью, находится в настоящее время в стадии разработки. Эту проблему, а также множество других проблем химии ММХ целесообразно исследовать, начиная с отдельных классов ММХ. В этой главе будут рассмотрены отдельные представители различных типов ММХ в соответствии с классификацией, предложенной в разд. 4.1. При этом не ставилась задача дать исчерпывающий анализ всего имеющегося экспериментального материала. Основное внимание будет сконцентрировано на сходстве и различии низко- и высокомолекулярных металлохелатов.

5.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ

5.1.1. N, N-Хелаты

Типичными представителями ММХ с N, N-хелатирующими лигандами являются комплексы металлов с полимерами, содержащими полиаминные фрагменты [748]. Для них в большинстве случаев характерна та же пространственная структура (особенно в раз-

бавленных растворах*), что и для низкомолекулярных аналогов. Так, в спектре отражения комплекса платины (II) с ГЛ, модифицированным en, наблюдаются полосы при 275 и 240 нм. Для низкомолекулярного $[Pt(en)_2]Cl_2$ характерно поглощение при 286 и 240 нм, что свидетельствует о близком пространственном строении этих соединений [749].

Уже анализировались (см. разд. 4.4) ЭПР спектры аналогичных комплексов меди(II), которые соответствуют иону меди в плоскоквадратном окружении четырех атомов азота двух этилендиаминовых фрагментов. К аналогичному выводу пришли авторы работы [750], исследовавшие комплексы Cu^{2+} с ССДВБ, аминированным en, dien и trien. Однако в данном случае наблюдаются небольшие различия величин $A_{\parallel}$ и $g_{\perp}$, а также α^2 (плотность неспаренного электрона на координирующем ионе) между НМХ и ММХ (табл. 5.1), свидетельствующие о наличии некоторых стерических затруднений для образования тетракоординационного

ТАБЛИЦА 5.1. *Параметры спектров ЭПР комплексов меди с ССДВБ, аминированным* trien, *и его низкомолекулярных аналогов при 77 К*

Комплекс	$A_{\parallel}\pm3$, Гс	$g_{\parallel}\pm0{,}005$	$g_{\perp}\pm0{,}005$	α^2
ММХ	180	2,214	2,050	0,79
ММХ*	175,5	2,205	2,049	—
Cu—trien	184	2,235	—	0,81
Cu—(trien)$_2$	190	2,201	2,045	0,80

* Температура 298 К.

комплекса $Cu(N)_4$ в случае полимера. Следует также отметить, что при содержании ионов меди в ММХ менее 0,05 ммоль/г спектр ЭПР хорошо разрешен и соответствует изолированным моноядерным комплексам одинакового состава. При повышении концентрации меди спектр ЭПР представляет собой суперпозицию анизотропного мультиплета от изолированных комплексов и синглетной линии с g-фактором $\approx$2,08—2,10, амплитуда которой возрастает с увеличением содержания меди в ММХ. Этот синглет обусловлен, очевидно, существованием областей с очень высокой локальной концентрацией ионов меди(II), где расстояние между соседними ионами не более 7—9 Å, и между ними происходит сильное спин-обменное взаимодействие. По-видимому, состав комплексов меди в таких областях соответствует формулам $Cu(N)_3$, $Cu(N)_2$ или $Cu(N)_1$, т. е. в ходе хелатообразования вначале происходит образование координационно-насыщенных изолированных комплексов $Cu(N)_4$ в поверхностных слоях, а затем координационно-ненасыщенных в глубине трехмерного полиамина.

Изучение кинетики реакций хелатирования ионов металлов

* Отметим, что хорошей моделью для таких систем является полиэтиленимин, комплексообразующие свойства которого описаны в работе [5].

сшитыми полиаминными лигандами показало значительное влияние диффузии на этот процесс, причем для частиц полимера размерами до 0,1 мм лимитирующей является внешняя диффузия, а для частиц размерами $>0,1$ мм — внутренняя диффузия в глубинные слои [751]. Тип связывания иона металла такими лигандами зависит от pH раствора. Например, в сильнокислых растворах образуется ионная связь между $[PdCl_4]^{2-}$ и ГЛ, модифицированным en, а при повышении pH такое соединение переходит в металлохелат [124]:

Для НМХ увеличение числа металлоциклов приводит к значительному повышению их устойчивости, что отмечалось, например, для комплексов с en, dien и trien (см. разд. 1.7). В то же время на полимерной основе обнаружен обратный ряд устойчивости [96], что связано, очевидно, со стерическим влиянием полимерного лиганда для образования предпочтительной конфигурации металлохелата.

Закрепление ионов металлов на полиаминных лигандах иногда приводит к изменению степени окисления металла, как это было установлено при изучении хелатирования ионов кобальта (II) ГЛ, модифицированным en [126]. В данном случае наблюдается частичное окисление кобальта (II) до трехвалентного состояния.

Обширные исследования были проведены с полимерами, содержащими 2,2′-дипиридильную группировку. При этом было показано, что эти полимеры ведут себя подобно низкомолекулярному аналогу [106], в частности обладают большим сродством к ионам переходных металлов, менее эффективны в связывании непереходных металлов и не образуют комплексов с ионами щелочных металлов. Например, при взаимодействии поли-5-винил-6,6′-диме-

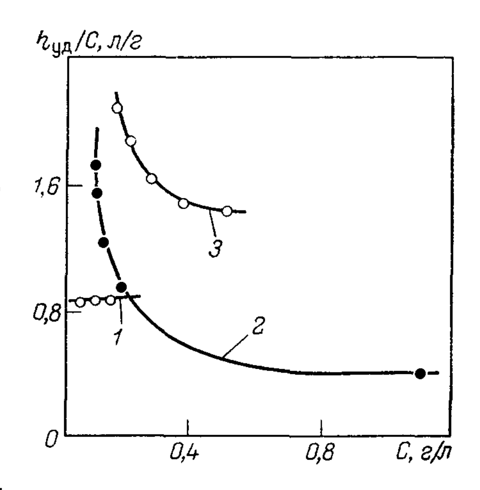
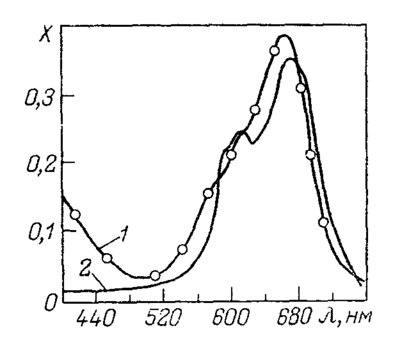


Рис. 5.1. Концентрационная зависимость $\eta_{уд}/C$ поли-4-метил-4′-винил-2,2′-дипиридила *(1)* и его комплексов с $ZnCl_2$ при значениях $[Zn]:[L]=0,3$ *(2)* и 0,6 *(3)*

тил-2,2'-дипиридила с хлоридами кобальта (II), меди(II), цинка(II) в этаноле при 298 К формируются комплексы состава 1 : 1 со связями M←N [102]. Увеличение вязкости растворов ММХ в ДМФА при разбавлении (рис. 5.1) свидетельствует об их полиэлектролитном характере. Растворимость этих соединений указывает на отсутствие межмолекулярного сшивания, т. е. в данном случае дипиридильные группы ведут себя как обычные хелатирующие лиганды в боковой цепи полимера. Аналогичные результаты были получены и для комплексов VO^{2+} и Co^{2+} с полимочевинами, включающими дипиридильную группировку [578].

Для растворимых ММХ структура координационного узла соответствует низкомолекулярным моделям, как это показано на рис. 5.2 для комплексов Co^{2+} [102]. Закрепление $Ru(Dipy)Cl_2$



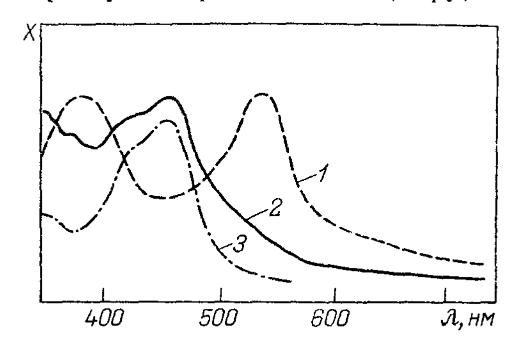


Рис. 5.2. Видимые спектры (*X* — поглощение) комплекса кобальта (II) с поли-(4-метил-4'-винил-2,2'-дипиридилом) *(1)* и его низкомолекулярного аналога *(2)*

Рис. 5.3. Видимые спектры *цис*-$Ru(Dipy)_2Cl_2$ *(1)*, комплекса Ru^{2+} с полимером, содержащим Dipy группы *(2)* и $Ru(Dipy)_3Cl_2$ *(3)*

на растворимом ПС с группами Dipy приводит (в отсутствие стерических затруднений) к трис(дипиридильным) комплексам (рис. 5.3) [112]:

$$\sim CH_2-CH\sim \quad [\,Ru(N\!\!-\!\!N)_3\,]Cl_2$$

$$\sim Dipy\cdot Pd(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{LiAlH_4} \sim Dipy\cdot Pd^0$$

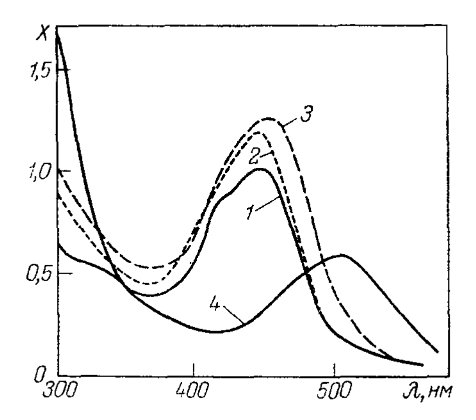


Рис. 5.4. Видимые спектры Ru (Dipy)$_3$Cl$_2$ *(1)*, комплекса Ru^{2+} с полимером, содержащим Dipy группы, при содержании Ru 0,25% *(2)*, 0,71% *(3)* и Ru (Dipy)$_2$Cl$_2$ *(4)*

В то же время взаимодействие ионов металлов с растворимыми полимерами обусловливает уменьшение гибкости полимерных цепей с повышением содержания металла. Особенно этот эффект проявляется в случае полимеров, содержащих звенья Dipy в основной цепи [752].

Для сшитых полимеров в отсутствие стерических препятствий также характерно образование трис(дипиридильных) комплексов (рис. 5.4) [105]. Однако в данном случае важное значение имеет природа аниона исходного MX_n. Так, при использовании Ru(Dipy)Cl_2 был получен бис(дипиридильный) комплекс благодаря сильной связи Ru—Cl в органических растворителях, в то время как для Ru(Dipy)CO_3 характерно образование трис(дипиридильного) хелата [109]. Наличие стерических препятствий, как это отмечалось в разд. 4.3, для ПС с закрепленным по 4 положению Dipy затрудняет процесс хелатообразования. Это приводит к снижению констант образования комплексов, в частности lg *K* для комплекса меди(II) с поли-6-винил-2,2′-дипиридилом равен 5,5, а для низкомолекулярного комплекса эта величина составляет 6,33 [105]. Взаимодействие ионов железа(II) с Dipy приводит к равновесию 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 комплексов, а для поли-6-винил-2,2′-дипиридила характерно образование только 1 : 1 хелата [105]. Таким образом, полимерный лиганд позволяет стабилизировать комплексы определенного состава.

Следует особо отметить, что закрепление MX_n на полимерных хелатах приводит к образованию очень прочных комплексов. Так, при восстановлении переходного металла, закрепленного на полимере с дипиридильными фрагментами, не происходит расщепления хелатного узла:

$$\text{⌇-Dipy·Pd(OCOCH}_3)_2 \xrightarrow{LiAlH_4} \text{⌇-Dipy·Pd}^0$$

В макрокомплексе Pd^0 может быть вновь окислен до Pd^{2+} разбавленной азотной кислотой либо $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ без разрушения металлоцикла [646]. Подобным образом происходит вос-

становление и Rh^{3+} до Rh^{1+} под действием H_2 [108]:

$$\text{⌐Dipy}\cdot Rh^{3+} \xrightarrow{H_2} \text{⌐Dipy}\cdot Rh^{1+}$$

В данном случае восстановление протекает в две стадии: на первой образуется Rh^{1+}, а на второй происходит автокаталитическое восстановление Rh^{3+} с участием Rh^{1+} в соответствии с уравнением

$$d[Rh^{1+}]/dt = k[Rh^{3+}]^2[Rh^{1+}].$$

Иммобилизованный Rh^{1+} устойчив лишь в атмосфере H_2.

Выше уже отмечалась (см. разд. 3.1) возможность восстановления палладия до нульвалентного состояния даже в процессе его закрепления на полимере с дипиридильными группами.

Сопоставительный анализ параметров расщепления низко- и высокомолекулярных комплексов никеля (II), кобальта (II) и хрома (III) с Dipy и Phen показал (табл. 5.2) уменьшение величины Dq и повышение нефелоауксетического параметра β при переходе от НМХ к ММХ. При учете [735] того, что $Dq \sim 1/a^6$ (a — расстояние металл — лиганд), такой порядок изменения Dq свидетельствует об увеличении длины металл-лигандных связей в этом ряду [753].

Как и следовало ожидать, если полимер не набухает в данном растворителе, то реакция хелатообразования практически не протекает. Это еще раз подтвердило исследование взаимодействия соединений переходных металлов с полимером на основе 2,2′-дипиридилметана [117]. Для этого полимера состав образующихся металлохелатов также зависит от природы металла и связанных с ним лигандов.

Для ПАК, содержащей звенья Phen, установлено последовательное образование комплексов состава 1:1 (имеющего наибольшую константу устойчивости), а затем 1:2 при увеличении

ТАБЛИЦА 5.2. *Электронные переходы и параметры расщепления комплексов никеля* (II) *с* Dipy *(1) и* Phen *(2) и их закрепленных на полиэтилене аналогов (3 и 4 соответственно)**

Комплекс	Переходы, $см^{-1}$				Параметры		
	ν_1	ν_2	$^3A_{2g}\to{}^1E_g$	ν_3	Dq, $см^{-1}$	B', $см^{-1}$	β
1	11340 / 11340	17680 / 17680	13200 / 13200	— / 27940	1134	773	0,743
2	11640 / 11660	18440 / 18400	13150 / 13150	— / 29190	1166	830	0,797
3	10280 / 10280	16490 / 16490	13020 / 13030	27000 / 26900	1028	837	0,804
4	9900 / 9900	16020 / 16020	13210 / 13210	27000 / 26530	990	857	0,823

* Экспериментальные значения представлены в числителе, а рассчитанные — в знаменателе.

степени координации [116]. При переходе от 1:1 к 1:2 комплексам наблюдается незначительное увеличение $A_{\parallel}$ и заметное уменьшение α^2 (на 0,05), что указывает на небольшие тетраэдрические искажения структуры координационного узла. Это объясняется стерическими препятствиями при размещении четырех координированных атомов азота в одной плоскости. Так же как и полимеры с группами Dipy, ХМЛ, включающие Phen звенья, являются эффективными комплексообразователями [115], причем и в данном случае восстановление переходного металла протекает без разрушения металлоцикла [754].

При переходе от комплексов Dipy к комплексам TPy устойчивость металлохелатов значительно повышается [641], что соответствует низкомолекулярным аналогам [38].

Скорость реакции хелатирования меди(II) сшитыми полимерами, содержащими пиразольные фрагменты, (5.1) и (5.2)

(5.1) (5.2)

очень мала и максимальная степень координации достигается через 2 сут. Кинетика этой реакции описывается следующим соотношением:

$$\ln[C_{max}/(C_{max}-C_t)] = kt.$$

Здесь C_{max} — максимальная концентрация металла на полимере. Величины C_{max} и k равны 37 мг/г и $2{,}4\cdot10^{-2}$ $ч^{-1}$ для полимера (5.1) и 39 мг/г и $6\cdot10^{-2}$ $ч^{-1}$ для полимера (5.2) соответственно. Таким образом, скорость реакции ионов меди(II) с ХМЛ типа (5.2) больше, чем с ХМЛ типа (5.1). Это, очевидно, обусловлено более предпочтительной конфигурацией хелатирующих фрагментов полимера (5.2), чем полимера (5.1), для связывания ионов меди(II). Данные о связывании меди (мг/л) пиразол-содержащими полимерами приведены ниже:

Продолжительность контакта, ч	1	2	4	8	16	24	48	96	168
Полимер (5.1)	2,2	3,6	5,5	6,3	11,1	12,8	18,8	24,5	29,0
Полимер (5.2)	5,7	9,5	12,5	17,2	26,8	31,8	37,2	—	37,8

5.1.2. N, O-Хелаты

Среди ММХ этого типа наиболее детально исследованными являются комплексы металлов с полиамидоаминами (табл. 5.3), содержащими донорные атомы азота и кислорода [151, 755—762]. Полиамидоамины, представленные в табл. 5.3, образуют с ионами

ТАБЛИЦА 5.3. *Константы устойчивости комплексов меди* (II) *с полиамидоаминами и их низкомолекулярными моделями при 298 К в 0,1 М растворе* NaCl

Лиганд	Реакция	lg *K*	$\lambda_{max} \cdot 10^{-3}$, $см^{-1}$ (ε)
$\sim CH_2CON\langle\ \rangle NCOCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2\sim$ (5.3)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$	8,96 5,52	14,8 (174)
$O\langle\ \rangle NCOCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CON\langle\ \rangle O$ (5.4)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$	9,10 8,40	14,8 (176)
$\sim CH_2C(=O)N\langle\ \rangle NCOCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2\sim$ (5.5)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$ $CuL^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Cu(OH)_2L$	5,36 5,17 10,25	14,9 (169)
$O\langle\ \rangle NCOCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CON\langle\ \rangle O$ (5.6)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$ $CuL^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Cu(OH)_2L$	6,45 5,09 9,90	14,9 (169)
$\sim CH_2CON\langle\ \rangle NCOCH_2CH_2N[(CH_2)_2N(CH_3)_2]CH_2\sim$ (5.7)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$	8,47 6,12	14,2 (1[illegible]5)
$O\langle\ \rangle NCOCH_2CH_2N[(CH_2)_2N(CH_3)_2]CH_2CH_2CON\langle\ \rangle O$ (5.8)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$ $CuL^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Cu(OH)_2L$	8,61 5,7 8,7	14,1 (125)

~$CON(C_2H_5)CH_2CH_2N(C_2H_5)COCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2$~ (5.9)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$	8,72 6,39	14,9 (220)
~$CON(C_2H_5)CH_2CH_2N(C_2H_5)COCH_2CH_2N[(CH_2)_2N(CH_3)_2]CH_2CH_2$~ (5.10)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$	8,03 6,08	14,4 (1·5)
~$CH_2CON\langle piperazine \rangle NCOCH_2CH_2N[(CH_2)_2N(CH_3)_2]CH_2CH_2N[(CH_2)_2N(CH_3)_2]CH_2$~ (5.11)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$	16,05	—
$O\langle morpholine \rangle NCOCH_2CH_2N[(CH_2)_2N(CH_3)_2]CH_2CH_2N[(CH_2)_2N(CH_3)_2]CH_2CH_2CON\langle morpholine \rangle O$ (5.12)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$	12,75	—
~$CH_2CON\langle piperazine \rangle NCOCH_2CH_2N(CH_3)(CH_2)_3N(CH_3)CH_2$~ (5.13)	$Cu^{2+} + L \rightleftarrows CuL^{2+}$ $CuL^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)L^+$ $CuL^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Cu(OH)_2L$	5,36 5,14 10,25	—

меди(II) и никеля(II) устойчивые комплексы в водном растворе. В то же время такие комплексы не образуют полимеры (5.14), (5.16), (5.18), (5.19) с одним аминным атомом азота в повторяющемся звене или двумя аминными атомами азота, связанными в пиперазиновый цикл, а также их низкомолекулярные модели (5.15), (5.17). Эти результаты не являются неожиданными, поскольку хорошо известно, что третичные моноамины и N, N′-дизамещенные пиперидины обычно не дают устойчивых комплексов

$$\sim CH_2CO\text{-}N\langle\rangle N\text{-}CO\text{-}CH_2CH_2\text{-}N(CH_3)\text{-}CH_2\sim \qquad (5.14)$$

$$O\langle\rangle N\text{-}CO\text{-}CH_2CH_2\text{-}N(CH_3)\text{-}CH_2CH_2CO\text{-}N\langle\rangle O \qquad (5.15)$$

$$\sim CH_2CO\text{-}N\langle\rangle N\text{-}CO\text{-}CH_2CH_2\text{-}N\langle\rangle N\text{-}CH_2\sim \qquad (5.16)$$

$$O\langle\rangle N\text{-}COCH_2CH_2\text{-}N\langle\rangle N\text{-}CH_2CH_2CO\text{-}N\langle\rangle O \qquad (5.17)$$

$$\sim CO\text{-}N\text{-}CH(CH_2CH_3)CH_2\text{-}N(CH_2CH_3)\text{-}C(=O)CH_2CH_2\text{-}N(CH_3)\text{-}CH_2CH_2\sim \qquad (5.18)$$

$$\sim CO\text{-}N(CH_2CH_3)\text{-}CH_2CH_2\text{-}N(CH_2CH_3)\text{-}CO\text{-}CH_2CH_2\text{-}N\langle\rangle N\text{-}CH_2CH_2\sim \qquad (5.19)$$

в водном растворе. Кроме того, это свидетельствует также об отсутствии межмолекулярных комплексов и позволяет рассматривать только локальные хелатные узлы в случае полиамидоаминов, для которых наблюдается образование комплексов состава 1:1. Как следует из данных табл. 5.3, константы устойчивости модельных систем несколько выше, чем в полимерных, за исключением комплекса с полимером (5.11), который имеет константу устойчивости выше, чем его модель (5.12), на три порядка.

Следует отметить, что константы устойчивости увеличиваются с повышением числа атомов азота, присутствующих в мономерном звене, причем повышение составляет примерно четыре порядка. Исключение составляет низкомолекулярное соединение (5.12), в котором только три из четырех атомов азота принимают участие в комплексообразовании. Возрастание размеров хелатного цикла от пяти до шести приводит к существенному снижению констант устойчивости или даже к неспособности хелатировать медь(II) с образованием устойчивых комплексов. В этом случае снижение устойчивости объясняется в основном уменьшением энтальпии, так как снижение конформационной свободы в полимерах значительно больше, чем в низкомолекулярных соединениях.

Лиганды, которые должны образовывать семичленные хелатные циклы (5.20) и (5.21), не дают устойчивых комплексов. Таким образом, удлинение алифатической цепи, связывающей

атомы азота мономерного звена, сильно снижает комплексообразующую способность полиамидоаминов.

$$\sim CH_2CO{-}N\langle\text{пиперазин}\rangle NCO{-}CH_2CH_2{-}\underset{CH_3}{N}{-}(CH_2)_4{-}\underset{CH_3}{N}{-}CH_2\sim \qquad (5.20)$$

$$\sim CH_2CO{-}N\langle\text{пиперазин}\rangle NCO{-}CH_2CH_2{-}\underset{(CH_2)_4N(CH_3)_2}{N}{-}CH_2\sim \qquad (5.21)$$

Установленные закономерности не зависят от того, являются ли полимеры «жесткими», как, например, (5.3), (5.5), (5.7), или «гибкими», как, например, (5.9), (5.10); только в случае «гибких» полиамидоаминов константы устойчивости немного меньше. Об этом же свидетельствует небольшое смещение максимумов полос поглощения в электронных спектрах в сторону низких частот с одновременным уменьшением мольных коэффициентов поглощения (см. табл. 5.3).

Вискозиметрическое титрование [575], проведенное на системах Cu^{2+} — (5.3) и Cu^{2+} — (5.7), показало, что для линейного полимера (5.3) вязкость монотонно уменьшается с повышением pH (рис. 5.5). Анализ наложения кривой распределения на за-

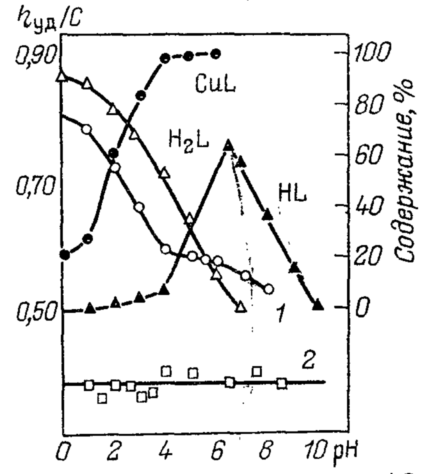


Рис. 5.5. Зависимость вязкости растворов комплексов Cu^{2+} — (5.3) *(1)* и Cu^{2+} — (5.7) *(2)* от pH и кривые распределения для комплекса Cu^{2+} — (5.3)

висимость вязкости от pH показывает, что уменьшение $\eta_{уд}/C$ происходит до завершения образования комплекса CuL и затем эта величина остается практически постоянной, пока не закончится депротонирование лиганда. Второй небольшой скачок соответствует образованию HL_2^+ и объясняется конформационным переходом [151]. В то же время в случае разветвленного полимера (5.7) соответствующая зависимость не показывает различных отклонений $\eta_{уд}/C$ во всем интервале pH [757]. Независимость вязкости от pH и степени комплексообразования для полимера (5.7) является необычной и, вероятно, обусловлена тем фактом, что конформационный переход, связанный с комплексообразованием, затрагивает только боковые заместители и не влияет существенно на характеристики основной цепи.

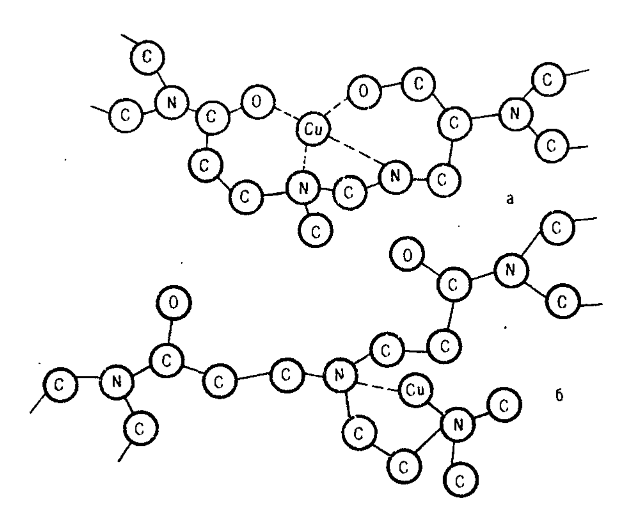


Рис. 5.6. Структура комплексов меди (II) с линейными *(а)* и разветвленными *(б)* полиамидоаминами

Комплексы меди (II) с линейными полиамидоаминами более устойчивы, чем соответствующие комплексы с разветвленными полимерами, в основном благодаря энтальпийному эффекту. Этот эффект, очевидно, обусловлен вовлечением карбонильных групп в комплексообразование в случае линейных полимеров, в то время как в разветвленных полимерах такая координация затруднена из-за стерических препятствий (рис. 5.6) [657]. Энтропийный эффект не оказывает сильного влияния, так как подвижность амидной группы в CuL очень низка по стерическим причинам, даже если эта группа не включена в комплексообразование.

Электронные и ЭПР спектры комплексов CuL согласуются с их тетрагонально искаженной октаэдрической структурой [761], что аналогично их низкомолекулярным моделям. Это свидетельствует об однотипности пространственного окружения металла в обеих системах, т. е. различие в константах устойчивости может быть объяснено только энтропийными эффектами.

Исследование хелатообразования ионов меди (II) с полимером (5.22), в котором аминные фрагменты основной цепи разделены группой SO_2, показало, что в зависимости от pH образуются два типа комплексов: CuL^{2+} и $Cu(OH)_2L$ [761].

$$\sim SO_2{-}CH_2CH_2{-}N(CH_3){-}CH_2CH_2{-}N(CH_3){-}CH_2CH_2\sim \qquad (5.22)$$

Анализ электронных и ЭПР спектров свидетельствует об образовании шестичленного хелатного цикла с участием в координации атома азота и кислорода SO_2-группы:

```
  O—Cu²⁺    CH₃
~ //    ↖  /
 S        N
 //\     / \
O   CH₂CH₂   CH₂CH₂—N—CH₂CH₂~
                    |
                    CH₃
```

lgβ_n

20

19

18

5,0 5,5 6,0 6,5 pH

Рис. 5.7. Зависимость lg β_n комплексов меди (II) с полиамидоаминами от pH

Для комплекса $Cu(OH_2)L$ константа устойчивости уменьшается с повышением pH (рис. 5.7), что объяснено энтропийными эффектами, поскольку ΔH не зависит от pH.

Интересными хелатообразующими лигандами являются винильные полимеры, содержащие аминоалкиламидные звенья в качестве боковых цепей (5.23) [762]:

$$\sim CH-CH_2\sim \quad | \quad CO \quad | \quad NH \quad | \quad (CH_2)_n \quad | \quad NH_2 \qquad (5.23)$$

Оказалось, что только полимер с $m=1$ способен образовывать комплексы с ионом меди (II), как это наблюдалось и в случае полиамидоаминов, т. е. увеличение размеров хелатного цикла приводит к значительному снижению устойчивости комплексов или даже неспособности координировать ион металла. Строение комплекса меди (II) с полимером (5.23) определяется pH раствора: при низких значениях pH образуются комплексы типа (5.24), а при высоких — (5.25):

~CH—CH₂~, C=O, HN, Cu^{2+}, H_2C, NH_2, CH_2

(5.24)

~CH—CH₂~, C=O, N, H_2C, Cu^{2+}, H_2C, NH_2

(5.25)

Таким образом, речь в данном случае идет о конкурентной координации атомов кислорода и азота, причем эта координация определяется pH раствора.

5.1.3. P, P-Хелаты

Среди других металлохелатов молекулярного типа отметим комплексы металлов с P,P-донорными лигандами. Так, P,P-координация комплекса Уилкинсона установлена для поли-*м*-фениленизофталамида (5.26), несмотря на наличие карбонильных атомов кислорода [763]:

(5.26)

Для ССДВБ, модифицированного 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном, показано образование моноядерного комплекса (5.27) при взаимодействии с $RhH(CO)(PPh_3)_3$ [142], в то время как низкомолекулярные аналоги 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан и 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан образуют димерные комплексы родия [764].

(5.27)

При взаимодействии того же макролиганда с $Fe(CO)_5$ образуется смесь хелатных (5.28) и молекулярных (5.29) комплексов [142, 765]:

(5.28) (5.29)

Если в качестве исходного соединения металла взять кластер $Fe_3(CO)_{12}$, то наблюдается его мономеризация с образованием комплексов (5.30) [766]:

$$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_x[Fe(CO)_n]_y \qquad (5.30)$$

$x = 1, 2$; $n = 3, 4$; $y = 1,2$.

Для полимеров, содержащих оптически активные 2,3-O-изопропилиден-2,3-диокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутановые (ДИОФ) группы, также установлена P,P-координация при взаимодействии с MX_n с образованием комплексов типа (5.31) и (5.32)

[147, 148, 767, 768]:

(5.31)

(5.32)

И, наконец, отметим комплексы родия типа (5.33) с полимерами, содержащими хиральные пирролидинфосфиновые лиганды [769]:

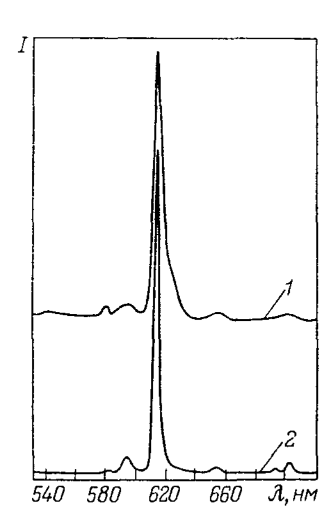
(5.33)

5.2. ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Это наиболее многочисленная группа полимерных металлохелатов, в которых ион металла связан с хелатирующим фрагментом как σ-, так и *nv*-связями. Не имея возможности детально описать данный класс соединений, перечислим лишь наиболее существенные типы хелатных узлов, а также рассмотрим особенности их образования и структуру получаемых металлокомплексов. Как правило, эти металлополимеры обладают сравнительно высокой термической и химической стойкостью. Другая их особенность — полное насыщение координационной сферы переходного металла, за исключением некоторых случаев, которые будут приведены ниже.

5.2.1. О,О-Хелаты

В случае растворимых макролигандов комплексы получают путем непосредственного взаимодействия компонентов в соответствующем растворителе. Как правило, образование нерастворимого продукта свидетельствует о межмолекулярном характере образующегося комплекса. Так, взаимодействие соединений меди, никеля, кобальта, марганца, цинка, уранила с полиметакроилацетоном приводит к выпадению осадков [152], которые растворяются в реакционной среде при снижении pH раствора. Поли-β-дикетонаты получены и по реакции лигандного обмена с $M(acac)_2$, где M = Co, VO, Rh(CO), Fe [178]. Этот же принцип использован и при связывании лауратов Cu^{2+}, Fe^{3+} и Cr^{3+} с полимерами, содержащими acac-группировки [770]. Скорость обмена лаурильных групп уменьшается в ряду $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+}$. Метод обмена металлов применен [175] для получения комплекса никеля (II) с полиакрилоилацетальдегидом, закрепленным на поверхности полиэтилена. При комплексообразовании наблюдается снижение частот валентных колебаний сопряженных связей C=O и C=C, что свидетельствует о выравнивании связей в квазиароматических металлоциклах. В большинстве случаев наблюдается близкое смещение этих частот для низко- и высокомолекулярных металлохелатов, как это отмечалось, например, при изучении связывания Cu^{2+} и Cd^{2+} с 3-винилбенз[*f*]индазол-4,9-дионом и полимером на его основе [771]. В отличие от сшитых полимеров, для которых характерно образование комплексов состава 1:1 или 1:2, для растворимых полимеров без заметных напряжений образуются комплексы состава 1:3 [178].



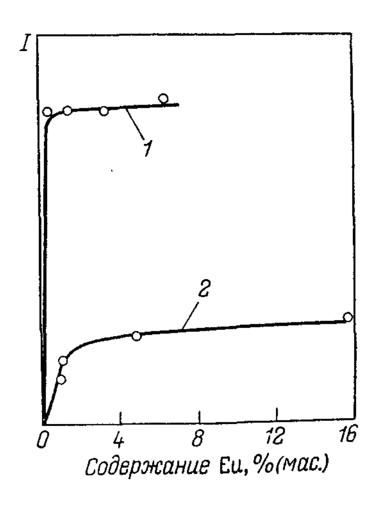


Рис. 5.8. Эмиссионные спектры комплексов европия(III) с поли-*п*-бензоилацетилстиролом (5.34) (*1*) и дибензоилметаном (*2*)

Рис. 5.9. Зависимость интенсивности флуоресценции при 613 нм от содержания европия в комплексах с ХМЛ типа (5.34) (*1*) и (5.35) (*2*)

В то же время в эмиссионном спектре (рис. 5.8) комплекса европия (III) с поли-*п*-бензоилацетилстиролом (5.34) наряду с основным пиком при 613 нм благодаря переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (как и в низкомолекулярном аналоге — комплексе европия с дибензоилметаном) проявляется дополнительно пик при 580 нм, относящийся к запрещенному переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ [168]. Появление этого пика обусловлено снижением симметрии вокруг иона Eu^{3+} из-за стерических препятствий для образования полициклического комплекса. Повышение степени координации в данном случае приводит к образованию наряду с 1:3 еще комплексов 1:2 и 1:1, поэтому интенсивность флуоресценции остается практически постоянной после достижения максимума при низких концентрациях Eu^{3+} (рис. 5.9). Другими словами, максимальная интенсивность соответствует 1:3 комплексу между Eu^{3+} и полимером. При введении асас-группировки в основную цепь (5.35) образование комплексов состава 1:3 еще более затрудняется и поэтому основным является в данном случае комплекс 1:2, имеющий низкую интенсивность флуоресценции (см. рис. 5.9).

~CH—CH₂~ (5.34)

~COCH₂CO—C₆H₄—O—C₆H₄—COCH₂CO—C₆H₄~ (5.35)

Сравнение констант устойчивости комплексов переходных металлов с полиметакрилоилацетоном и его низкомолекулярным аналогом — пивалоилацетоном (ПА) свидетельствует о большей устойчивости полимерных хелатов (табл. 5.4) [152]. К интересным выводам приводит сравнение последовательных констант устойчивости для ММХ и НМХ. Так, для пивалоилацетона и

ТАБЛИЦА 5.4. *Константы образования металлохелатов с ПМА и ПА*

M^{2+}	ПМА		ПА	
	$\lg K_{равн}$	$\lg \beta_n$	$\lg K_{равн}$	$\lg \beta_n$
UO_2	−5,7	23,1	−4,8	22,2
Cu	−6,0	22,8	−5,0	22,0
Ni	−11,4	17,4	−11,0	15,9
Zn	−11.3	17,5	−11,2	15,8
Co	−11,7	17,1	−11,2	15,8
Mn	−13,7	15,1	−13,5	13,5

метакроилацетона отношение $K_1:K_2$ равно 1,08 и 1,12 соответственно (для комплексов меди). Такие значения характерны для низкомолекулярных хелатов и свидетельствуют об уменьшении последовательных констант устойчивости (см. рис. 1.5). В то же время для полиметакроилацетона аналогичное отношение равно 0,84, т. е. константы устойчивости увеличиваются со степенью связывания в отличие от низкомолекулярных лигандов. Это является следствием кооперативного «эффекта цепи», который заключается в изменении формы макромолекулы в растворе при комплексообразовании. Иными словами, координирование вызывает выгибание полимерной цепи и делает ее конформацию благоприятной для дальнейшего протекания реакции. На примере ПМА это может быть представлено следующим образом:

При увеличении длины соединительного мостика между хелатирующим фрагментом и основной цепью различие между низко- и высокомолекулярными хелатами практически исчезает [721].

На устойчивость макромолекулярных металлохелатов существенное влияние оказывает и природа металла. Так, стабильность полиенолкетонатных хелатов на основе окисленных пленок ПВС увеличивается в ряду ионов $M^{+} < M^{2+} < M^{3+}$ [171]. Важно, что окисление пленок способствует проникновению ионов металлов в их глубинные слои.

Интересное наблюдение было сделано в работе [178] по комплексообразованию тетрахлорида титана с полимером, содержащим acac-группировки. Как известно [772], низкомолекулярный комплекс $[Ti(acac)_2Cl_2]$ в присутствии воздуха мгновен-

но превращается в μ-оксо-комплекс. Однако окраска и ИК спектр полимерного хелата не изменяются под действием кислорода воздуха в течение 2—3 сут, что свидетельствует о повышенной устойчивости ММХ по сравнению с НМХ. Это, очевидно, связано с влиянием жесткой полимерной матрицы, которая препятствует сближению двух металлсодержащих фрагментов для образования μ-оксокомплекса.

На примере ММХ внутрикомплексного типа можно отметить еще одно интересное явление, наблюдаемое в реакциях полимерных лигандов с MX_n,— ослабление связей в процессе хелатообразования, приводящее к глубокой деструкции полимерных цепей. Так, уже в сравнительно ранних исследованиях был показан гомолитический распад связи металл — лиганд в поли-β-кетоэфирхелатах, протекающий по схеме [773]

~CH₂–C(–O–M)=C(~)–C(OR)=O→M ⇄ ~CH₂–C(–O•)=C(~)–C(OR)=O→M ⇄ ~CH₂–C(=O)–C•(~)–C(OR)=O→M

Образующиеся макрорадикалы инициировали прививочную полимеризацию бутадиена. Детальный анализ механизма деструкции полилигандов при их взаимодействии с MX_n дан в работе [5].

Обширные исследования проведены по комплексообразованию ионов переходных металлов с полимерными лигандами, содержащими группы салицилового альдегида или салициловой кислоты. Так, продукты конденсации мочевиноформальдегидных смол и салициловой кислоты с Co^{2+}, Mn^{2+}, VO^{2+}, UO_2^{2+} и Ni^{2+} дают хелаты ML_2, а с Fe^{3+} — ML_3 [197]. Причем комплексообразование приводит к нерастворимым продуктам, что свидетельствует об их межмолекулярном характере. На основании данных спектральных и магнитных исследований комплексам никеля, железа и меди приписано октаэдрическое строение, кобальта — тетраэдрическое, а ванадила — искаженное квадратнопирамидальное строение с антиферромагнитным взаимодействием между ионами металла ($\mu_{эф}$ = 0,63 М. Б. при комнатной температуре). Хелатообразование происходит за счет карбонильных и гидроксильных групп фрагментов салициловой кислоты без участия групп =NH и =C=O мочевиноформальдегидных фрагментов. С учетом неупорядоченной структуры исходного полимера были предложены два типа комплексов (5.36) и (5.37) в зависимости от расположения фраг-

ментов салициловой кислоты в полимерной цепи:

(5.36)

(5.37)

Как и в случае полимеров с β-дикетонными группами (см. табл. 5.4), наблюдается повышение констант устойчивости при переходе от НМХ (5.38) к ММХ (5.39), включающим фрагменты салициловой кислоты [203]:

(5.38)

(5.39)

Значения lg K_1 для комплексов (5.38) (числитель) и (5.39) (знаменатель) следующие: 2,67/4,61 (Fe^{3+}) и 10,20/15,15 (Ti^{4+}).

Для комплексов двухвалентных металлов с ХМЛ, содержащими группы салициловой кислоты или *о*-гидроксиацетофенона, показано образование комплексов состава 1:2 (5.40) [188, 194]:

(5.40)

ТАБЛИЦА 5.5. *Данные магнетохимии и электронной спектроскопии комплексов металлов с ХМЛ, содержащим группы салицилового альдегида [194]*

M	$\mu_{эф}$, М.Б.	Переходы, $см^{-1}$	Отнесение
Cu^{2+}	2,00	15504	$^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$
		23529	ППЗ*
Ni^{2+}	3,12	9216	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
		15625	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$
		23256	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
Co^{2+}	4,55	8889	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$
		16260	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
		23809	ППЗ*
Mn^{2+}	5,68	15267	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(^4G)$
		181118	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(^4G)$
		23529	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4E, {}^4T_{1g}(^4G)$

*ППЗ — полоса переноса заряда.

На основании данных магнетохимии и электронной спектроскопии (табл. 5.5) для комплексов меди предложено плоскоквадратное, никеля и марганца – октаэдрическое, кобальта – тетраэдрическое строение координационного узла.

Полихелаты состава ML_2 и ML_3 для двух- и трехвалентных металлов (5.41) соответственно получены и с продуктами конденсации *п*-гидроксибензойной кислоты, мочевины и формальдегида (посредством фенольной и ионизированной карбоксильной групп) [197]. По стабильности в области 548–913 К эти металлохелаты располагаются в ряд: $Fe^{3+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > UO_2^{2+} > Zn^{2+} \approx Mn^{2+} >$ ХМЛ. Другими словами, в данном случае введение металла в хелатирующий полимер приводит к повышению его термостойкости.

(5.41)

Для ССДВБ, модифицированного группами катехола, установлено образование смеси двух типов комплексов (5.42) и (5.43)

при взаимодействии с $VO(acac)_2$ [598]:

(5.42)

(5.43)

Интересно отметить, что в данном случае наблюдается равномерное распределение ионов ванадия(IV) в полимерной матрице.

К О,О-хелатирующим макролигандам относятся и полигидроксамовые кислоты. Изучение их комплексообразования с ионами меди(II) показало, что с повышением молекулярной массы полимера (от 3000 до 15 000) константы устойчивости уменьшаются [773]. Это объясняется влиянием полимерной цепи — стерических препятствий или статических зарядов. Немаловажную роль играет также скручивание полимерной цепи в водном растворе. В зависимости от степени координации (табл. 5.6) константы устойчивости имеют максимум: они возрастают с увеличением θ в области малых значений θ и снижаются в области больших значений θ. На наш взгляд, увеличение θ в данном случае связано с изменением конформации полимерной цепи в растворе.

В отличие от полимеров, содержащих гидроксамовые группировки (см. разд. 4.3), для полигидроксамовых кислот нехарактерно образование комплексов 1:3 [774]. При мостике $(CH_2)_8$ предпочтительно образование комплексов 1:2 с октаэдрической структурой (5.44), а при мостике $(CH_2)_6$ возникают значительные

ТАБЛИЦА 5.6. *Константы устойчивости хелатов меди (II) с полиакрилгидроксамовой кислотой (293 К, 0,2 М $NaNO_3$)**

θ	b_1	b_2	B
0,087	−1,9	−2,9	−4,8
0,26	−0,75	−1,85	−2,6
0,43	−1,1	−2,4	−3,5
0,69	−1,0	−2,8	−3,8

* $b_1 = K_1K_a$; $b_2 = K_2K_a$; $B = b_1b_2 = KK_a^2$.

напряжения, вследствие чего образование октаэдрических комплексов становится невозможным.

$$\sim N(O)-C(=O)-(CH_2)_8-C(=O)-N(O)-(CH_2)_6-N(O)-C(=O)-(CH_2)_8-C(=O)-N(O)\sim \quad (Fe^+, Fe^+) \qquad (5.44)$$

5.2.2. N,O-Хелаты

Детальному исследованию подверглись хелатирующие полимеры, содержащие в качестве комплексообразующих групп фрагменты иминодиуксусной кислоты. Интерес к ним объясняется прежде всего тем фактом, что этот класс полимеров выпускается промышленностью (см. табл. 8.9) и нашел применение в различных областях. Сравнение параметров расщепления комплексов кобальта(II) со сшитыми ХМЛ, содержащими группы иминодиуксусной кислоты (табл. 5.7), и низкомолекулярных аналогов [748] показывает однотипность лигандного окружения металлов

ТАБЛИЦА 5.7. *Электронные переходы и параметры расщепления комплексов кобальта (II) с промышленными сорбентами, содержащими группы иминодиуксусной кислоты**

Комплекс	Переходы, $см^{-1}$		Параметры			Ссылка
	ν_1	ν_2	Dq, $см^{-1}$	B', $см^{-1}$	β	
$CoCl_2$ — ES 466 (25%)	8450	18520	923	741	0,76	[10]
$CoCl_2$ — ES 466 (50%)	8660	18520	946	727	0,75	[10]
$CoCl_2$ — ES 466 (70%)	8440	18180	922	718	0,74	[10]
Co^{2+} — Dowex A-1	8500	19500	930	805	0,83	[10]
$CoCl_2$ — Chelex-100 (0,5—30%, влажный)	8620	19300	940	785	0,81	[736]
$CoCl_2$ — Chelex-100 (50—70%, влажный)	8470	19120	925	780	0,81	[736]
$Co(ClO_4)_2$ — Chelex-100 (0,5—30%)	8600	19300	940	785	0,81	[736]
$Co(ClO_4)_2$—Chelex-100 (50—70%)	8470	19080	925	780	0,81	[736]

* Обозначения сорбентов см. в табл. 8.9; в скобках дана степень координации.

в ММХ и НМХ. Аналогичные результаты получены и для водорастворимого полимера, содержащего группы иминодиуксусной

ТАБЛИЦА 5.8. *Значения* lg *K комплексов металлов с полимерами, содержащими группы иминодиуксусной кислоты, и с их низкомолекулярным аналогом*

Ион металла	Полимер		Мономер
	линейный	сшитый	
Cu^{2+}	11,1	10,8	10,4
Ni^{2+}	8,2	7,7	7,9
Co^{2+}	7,9	7,3	7,1

ТАБЛИЦА 5.9. *Значения* lg *K комплексов металлов с полимером (5.45) и его аналогом*

Лиганд	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
(5.45)*	8,68	9,74	11,50
(5.45)**	8,96	10,07	11,76
Мономер	6,59	8,07	10,70

* [ХФ] = 0,118% (мол.). ** [ХФ] = 0,493% (мол.).

кислоты [775]. Константы устойчивости располагаются в ряд $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, который аналогичен тому, который был найден для бензилиминодиуксусной кислоты и иминодиуксусной кислоты [776]. При переходе от линейных к сшитым полимерам наблюдается снижение констант устойчивости (табл. 5.8) [777], что объясняется конформационными эффектами (см. разд. 4.2). Кроме того, в данном случае константы устойчивости металлокомплексов повышаются при переходе от мономера к полимеру. Еще большее различие в константах устойчивости (порядка $10—10^2$) было найдено (табл. 5.9) для сополимеров 4-винилбензиламин-N, N′-диуксусной кислоты и стиролсульфоната (5.45) [264]. По-видимому, процесс комплексообразования ионов металлов с полимером (5.45) протекает в две стадии:

~CH—CH₂— · · · —CH—CH₂~ (с бензольными кольцами; $CH_2-N(CH_2COOH)_2$ и $SO_3^-Na^+$) (5.45)

сначала ион металла притягивается электростатически сульфонатными группами, а затем уже происходит его хелатирование иминодиуксусными фрагментами.

Увеличение дентатности хелатирующего фрагмента обычно приводит к повышению констант устойчивости, как это было показано, например, для полимеров (5.46) — (5.49), содержащих группы метиленфосфоновой кислоты (в данном случае также осуществляется N,O-координация) (табл. 5.10) [778]. Введение второй метиленфосфоновой группировки приводит к более проч-

$$\sim CH-CH_2\sim \quad | \quad CO \quad | \quad NH(CH_2)_m N(R)-CH_2-PO(OH)_2$$

(5.46) $m = 2, R = H$
(5.47) $m = 6, R = H$
(5.48) $m = 2, R = CH_2-PO(OH)_2$
(5.49) $m = 6, R = CH_2-PO(OH)_2$

ным комплексам, причем наиболее устойчивые металлохелаты образуются с трехвалентными металлами и уранил-ионом. Последовательность констант устойчивости $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$ соответствует ряду Ирвинга — Уильямса для низкомолекулярных соединений (см. разд. 1.6).

ТАБЛИЦА 5.10. *Значения* lg *K комплексов металлов с полимерами* (*5.46*)—(*5.49*)

Полимер	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Y^{3+}	Fe^{3+}	Sc^{3+}	In^{3+}	UO_2^{2+}
(5.46)	2,5	3,1	4,3	6,6	7,8	11,1	9,2	10,3	12,8	13,2	15,4
(5.47)	4,7	4,8	5,3	7,1	7,5	11,2	9,9	10,6	13,1	14,1	15,4
(5.48)	5,1	6,3	7,1	8,7	10,1	12,4	13,7	14,4	15,5	16,6	17,2
(5.49)	7,5	7,8	8,4	9,3	10,3	13,2	14,5	15,2	15,7	16,3	17,4

К настоящему времени получено большое число металлохелатов с полиоснованиями Шиффа, включающими донорные атомы азота и кислорода. Для получения таких комплексов были использованы все описанные в гл. 3 способы синтеза ММХ, конкретные примеры представлены на схеме 5.I. В большинстве случаев ММХ этого типа являются трициклическими, причем соединительный мостик между атомами азота может быть не связанным с полимерной цепью (5.50), связанным с боковой цепью (5.51) или входить в состав цепи (5.52). На структуру металлохелатов оказывают наибольшее влияние природа металла, длина соединительного мостика между атомами азота, полимерная цепь. В случае комплексов (5.50) определяющими являются первые два фактора, в то время как влиянием полимерной цепи практически можно пренебречь.

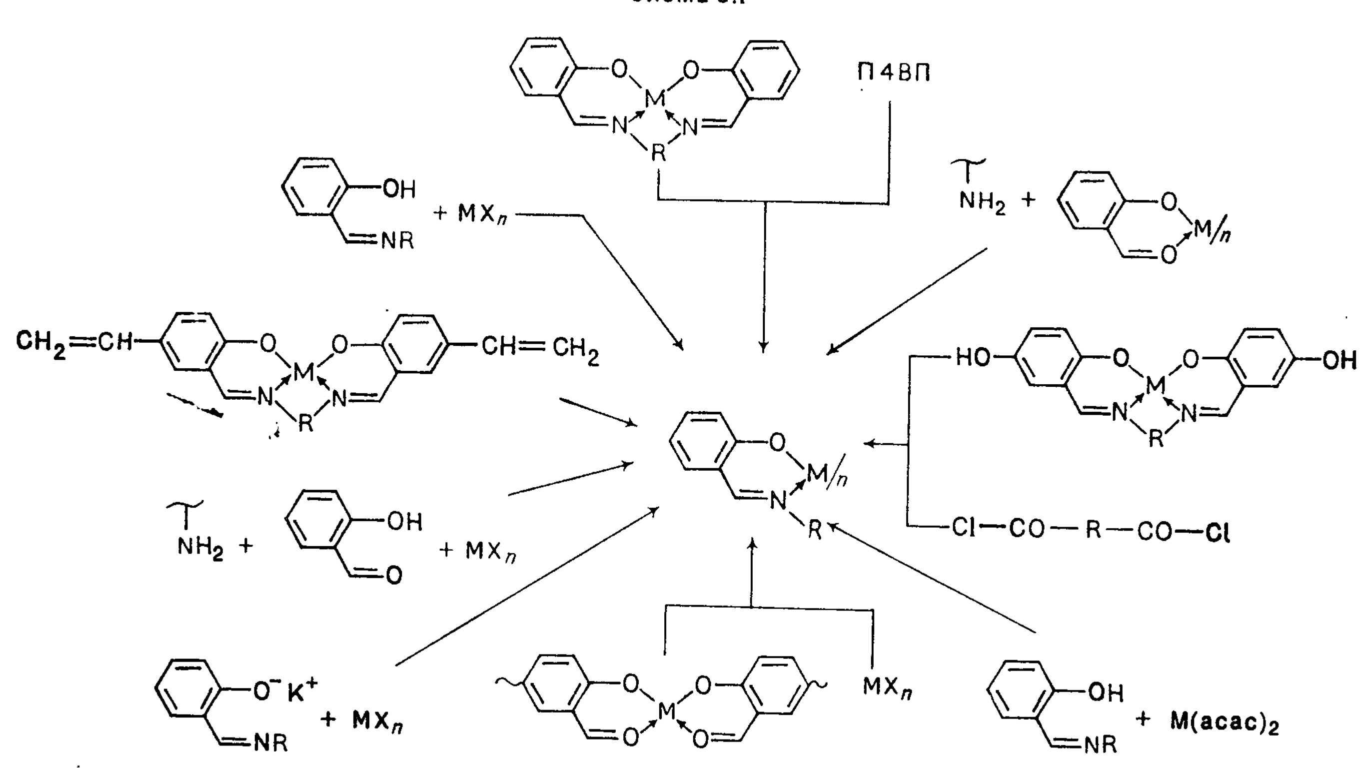
(5.50)

(5.51)

(5.52)

Имеющиеся данные показывают применимость установленных для НМХ закономерностей влияния этих факторов на стереохимию координационного узла [52] для изучения строения ММХ. В частности, при наличии короткого (этиленового) мостика между атомами азота хелатный узел является плоским независимо от природы металла [583, 590], если не происходит дополнительная координация молекул растворителя в аксиальных положениях [661]. С увеличением длины соединительного мостика повышается вероятность образования и других конфигураций, например тетраэдрической и октаэдрической, причем реальная структура определяется совместным влиянием природы металла и длины соединительного мостика. Так, для иона кобальта(II) наиболее характерной является тетраэдрическая структура, которая и наблю-

Схема 5.1



П4ВП
OH
NR
+ MXn
NH2 +
M/n
CH2=CH
CH=CH2
HO
OH
Cl—CO—R—CO—Cl
NH2 +
+ MXn
O⁻ K⁺
NR
+ MXn
MXn
OH
NR
+ M(acac)2

ТАБЛИЦА 5.11. *Электронные переходы и параметры расщепления комплексов кобальта типа (5.50)*

R	Y	Переходы, см$^{-1}$		Параметры		
		ν_2	ν_3	Dq, см$^{-1}$	B', см$^{-1}$	β
C_6H_5–CH_2–C_6H_5	CH_2	8475	15380	508	575	0,593
C_6H_5–O–C_6H_5	CH_2	8333	15870	494	625	0,644
C_6H_5–C_6H_5	CH_2	9091	16810	542	643	0,662
C_6H_5–CH_2–C_6H_5	SO_2	8772	16670	520	656	0,675
C_6H_5–O–C_6H_5	SO_2	8513	16670	502	674	0,694
C_6H_5–C_6H_5	SO_2	8696	16670	515	661	0,681

дается для представленных в табл. 5.11 комплексов типа (5.50). Из трех спин-разрешенных для тетраэдрического иона Co^{2+} d-d-переходов $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}(\nu_1), \rightarrow{}^4T_{1g}(F)(\nu_2), \rightarrow{}^4T_{1g}(P)(\nu_3)$ в электронном спектре проявляются только полосы ν_2 и ν_3, на основании положения которых можно рассчитать параметры расщепления. Полученный набор параметров (см. табл. 5.11) является характерным для аналогичных низкомолекулярных хелатов кобальта(II) [735].

Для иона никеля(II) более характерна октаэдрическая структура с дополнительной координацией двух молекул растворителя, например воды. Поскольку сила поля азометинового лиганда и растворителя существенно различна, в этом случае образуются тетрагонально искаженные комплексы (см. разд. 1.5), параметры которых могут быть вычислены из данных электронной спектроскопии. Так, для комплекса (5.53) в электронном спектре наблюдается пять переходов, характерных для тетрагонально искаженных комплексов никеля(II): 9259 и 10870 $[^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{2g}(F)]$, 14 710 и 16 130 $[^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}(F)]$, 26 320 см$^{-1}$ $[^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}(P)]$. Вычисленные с учетом этих данных параметры тетра-

(5.53)

гонального искажения ($Dt = 184{,}1$ см$^{-1}$, $Ds = 805$ см$^{-1}$) свидетельствуют о значительном удалении аксиальных лигандов (молекулы воды) по сравнению с экваториальными (азометиновый лиганд) [254]. Причем изменением природы соединительного мостика можно варьировать величину тетрагонального искажения, в частности при переходе от (5.53) к (5.54) тетрагональное искажение уменьшается ($Dt = 130{,}3$ и $Ds = 921{,}4$ см$^{-1}$) [254]. И наконец, в хелатах меди(II) реализуется плоскоквадратная структура с небольшим тетраэдрическим искажением [254, 735].

(5.54)

Отмеченные особенности металлохелатов (5.50) полностью применимы к комплексам (5.51), т. е. в данном случае влияние полимерной цепи незначительно. Однако картина резко изменяется, если соединительный мостик содержит способные к координации с металлом донорные атомы. Так, в комплексе (5.55), как и для низкомолекулярного аналога, реализуется тригональнобипирамидальная структура координационного узла [140], характерная для КЧ 5 (см. разд. 1.5).

(5.55)

Наблюдаемое небольшое различие в параметрах ЭПР спектров при переходе от НМХ ($g_1 = 2{,}04$; $g_2 = 2{,}08$; $g_3 = 2{,}235$ и $A_1 = 20$; $A_2 = 30$; $A_3 = 150$ см$^{-1}$) к ММХ ($g_1 = 2{,}04$; $g_2 = 2{,}04$; $g_3 = 2{,}236$ и $A_1 = 50$; $A_2 = 50$; $A_3 = 150$ см$^{-1}$) указывает на незначительное влияние основной цепи.

Для комплексов (5.52) следует рассматривать все три указанных выше фактора, причем полимерная цепь в данном случае играет значительную роль. Если хелатирующий макролиганд является растворимым (как, например, ПВА, модифицированный салициловым альдегидом), то структура образующихся металлохелатов практически соответствует низкомолекулярным аналогам [618, 779]. Кроме того, ряд устойчивости этих комплексов соответствует ряду Ирвинга — Уильямса [779]. В то же время сшитые макролиганды оказывают значительное влияние на стереохимию координационного узла. Так, в электронном спектре плоскоквадратного кристаллического Cu(сален) абсорбционные полосы наблюдаются при 285 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$), 374 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ или $M \rightarrow L$) и широкая полоса при 572 нм (d-d) Спектр комплекса меди(II)

с ГЛ, модифицированным еп и салициловым альдегидом, типа (5.56) показывает ППЗ при 281 и 368 нм и широкую полосу в области d-d-переходов при 610 нм, т. е. смещенную в высоковолновую область [128]. Такое батохромное смещение, наблюдающееся в спектрах комплексов меди с основаниями Шиффа как результат изменения симметрии плоскоквадратной молекулы благодаря удлинению углеродного мостика между двумя салицилиденовыми атомами азота, является следствием отклонения донорных атомов от планарного расположения. Тот факт, что плоскоквадратная геометрия комплекса меди с основанием Шиффа отклоняется к псевдотетраэдрической геометрии, когда комплекс связан с полимерной цепью, подтверждается величиной магнитного момента ($\mu_{эф}=2{,}02$ М.Б). В то время как в плоскоквадратном Cu(сален) $\mu_{эф}=1{,}84$ М. Б., для комплекса, в котором

(5.56)

этилендиаминовый мостик замещен мостиком $=N-(CH_2)_4-N=$ и донорные атомы находятся в псевдотетраэдрическом расположении, $\mu_{эф}$ повышается до 1,94 М. Б. Магнитный момент еще больше увеличивается благодаря удлинению и разветвлению углеродного мостика между атомами азота, приводя к тетраэдрическому расположению; для этого окружения $\mu_{эф}=1{,}9-2{,}2$ М.Б. Дополнительное свидетельство искаженной тетраэдрической координации получено из спектра ЭПР, который является анизотропным, состоящим из двух налагающихся синглетов: $g_{\parallel}=2{,}0771$, $\Delta H_{pp}=17{,}6$ мТ; $g_{\perp}=2{,}0103$, $\Delta H_{pp}=2{,}8$ мТ.

Следует также отметить, что если соединительный мостик препятствует образованию трициклического хелата, то наблюдается бициклическая структура комплексов [780]:

(5.57)

Так же как и для ММХ других типов (см. разд. 4.3), повышение степени сшивания полимерного лиганда способствует переходу комплекса из плоскоквадратной в тетраэдрическую конфигурацию [128].

Характерной особенностью комплексов металлов с основаниями Шиффа является высокая степень координации (табл. 5.12) [248].

ТАБЛИЦА 5.12. *Результаты анализа комплексов (5.50)* [R = —CH (CH_3)—CH_2—]

М	Содержание металла, %		Степень координации, %
	найдено	вычислено	
Cu^{2+}	15,11	17,86	85
Zn^{2+}	15,89	18,27	87
Fe^{2+}	11,96	16,02	75
Ni^{2+}	14,88	16,72	89

Как уже отмечалось, макрохелаты обладают не только высокой химической, но и термической стабильностью. Так, потеря массы полихелатов кобальта(II) и марганца(II) на основе продуктов конденсации стехиометрических количеств 5,5-метиленбиссалицилальдегида и 4,4′-диаминодифенилового эфира при 573, 773 и 873 К составляет 2,1 и 0,5; 8,0 и 9,8; 25,0 и 27,5% соответственно [253]. До 573—673 К являются стабильными и комплексы Cu, Ni, Co, Mn, Zn с продуктами конденсации 1,4-дигидроксиантрахинона и диаминов [285]:

HO— —OH O= =O M N N $(CH_2)_n$ n

Причем среди этих металлов наиболее термически устойчивыми являются комплексы никеля, а наименее — комплексы меди.

Для трициклических енаминокетонатов типа (5.58) [781] полностью соблюдаются отмеченные выше особенности азометиновых хелатов.

O M O N R N (5.58)

В случае бициклических енаминокетонатов структура образующихся комплексов в основном определяется природой переходного металла. Так, для комплексов кобальта(II) с ПЭ-пр-полиенаминокетонами типа (5.59) характерна тетраэдрическая конфигурация (см. разд. 4.4) [175], а для комплексов никеля (II) — октаэдрическая с дополнительной координацией двух молекул воды [594]. Интересно отметить, что аналогичная коорди-

нация обнаружена и в случае β-дикетоната (5.60) и диациламината никеля (5.61). В электронных спектрах комплексов (5.59) —

(5.59)

(5.61) проявляются два d-d-перехода $^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}(F)(\nu_2)$ в области 13 300—15 070 см$^{-1}$ и $^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}(P)(\nu_3)$ в области 25 320—25 700 см$^{-1}$, на основании положения которых были рассчитаны

(5.60) (5.61)

параметры расщепления (табл. 5.13). Анализ полученных результатов свидетельствует об увеличении Dq при переходе от NiO_6 (847, 850 см$^{-1}$) к NiO_4N_2 хромофору (865 см$^{-1}$). В то же время значение β плоскостной σ-связи и константы спин-орбитального взаимодействия λ практически не зависят от природы координационного узла.

ТАБЛИЦА 5.13. *Параметры расщепления комплексов (5.59)* ($R=C_6H_5$, $M=Ni$) *(5.60) и (5.61)*

Комплекс	Dq, см$^{-1}$	B', см$^{-1}$	β	λ*
(5.59)	865	943	0,89	278
(5.60)	847	935	0,89	279
(5.61)	850	938	0,89	280

* Константу спин-орбитального взаимодействия рассчитывали по уравнению $\mu_{эф}=\mu_{спин}(1-4\lambda/10Dq)$.

Для полимеров, содержащих салицилальдоксимные группы, характерно образование бициклических металлохелатов типа (5.62), причем и в данном случае стереохимия комплексов определяется природой металла. В частности, хелат меди(II) имеет структуру плоского квадрата, никеля(II) — октаэдра, а кобальта(II) — тетраэдра [212].

(5.62)

Эффективными N,O-хелатирующими лигандами являются полимеры, содержащие группы 8-гидроксихинолина. В случае

растворимых [234, 782] и поликонденсационных полимеров [236] различия в константах устойчивости между НМХ и ММХ незначительны, что свидетельствует об однотипном пространственном окружении металла в этих соединениях, причем состав комплексов в данном случае отвечает 1:1,5—2,0 (металл : лиганд), что близко к стехиометрии 1:2 НМХ (для двухвалентных металлов). В то же время для сшитых полимеров характерно образование комплексов 1:1 [782]. Кроме того, константы устойчивости комплексов на основе сшитых полимеров значительно меньше констант их низкомолекулярных аналогов (табл. 5.14) [783, 784].

ТАБЛИЦА 5.14. *Константы устойчивости 8-гидроксихинолиновых комплексов*

Металл	ММХ			НМХ		
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
Cu^{2+}	7,45	6,65	14,10	13,49	12,73	26,22
Ni^{2+}	5,60	5,35	10,96	11,44	9,94	21,38
Mg^{2+}	3,18	2,82	6,00	6,38	5,43	11,81

При закреплении оксихинолинового комплекса ванадила VOQ_2OH на гидроксилсодержащих полимерах образуется два типа комплексов [689]. В частности, при использовании 2-гидроксиэтилметакрилат-со-ММА получен комплекс (5.63), а *п*-винилбензиловый спирт-со-Ст — (5.64). Это объясняется значительно бо́льшим содержанием ОН-групп в первом сополимере.

(5.63) (5.64)

ММХ (5.63) является фоточувствительным полимером: при облучении (λ_{max} = 365 нм) происходит распад комплекса с образованием макрорадикала, который может инициировать процесс фотопрививочной полимеризации:

$$\text{—CO—O—CH}_2\text{CH}_2\text{O—V(O)Q}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{—CO—O—CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot + VOQ_2$$

Наличие в мономерном звене полиизофталоилизофталамидоксима [231] нескольких центров координации приводит к возникновению проблемы конкурентной координации (см. разд. 1.4). В этом случае из трех возможных структур (5.65) — (5.67) наиболее вероятной является структура (5.66).

(5.65) (5.66) (5.66)

В комплексах переходных металлов с полиоксифенилбензоксазолтерефталамидами в качестве центров координации выступают атом азота пятичленного гетероцикла и фенольная группа (5.68) [229, 230, 580, 712, 785]. Так же как и низкомолекулярный аналог, комплекс меди типа (5.68) имеет не плоскую, а тетраэдрическую структуру, причем диэдральный угол в полимерном комплексе больше ($\approx$50—70°) [712]. Отметим, что

(5.68)

в случае ионов меди(II) наблюдается практически полное насыщение координационных мест металлом, в то время как для ванадил-иона в комплексообразовании участвует только 10% хелатирующих фрагментов. Это связано с тем, что для иона VO^{2+} наиболее термодинамически выгодной является планарная структура, однако жесткость полимерной матрицы препятствует такой ориентации функциональных групп вокруг иона металла [785]. Как уже отмечалось (см. разд. 5.1.1), восстановление переходного металла не сопровождается разрушением металлоцикла, что было еще раз подтверждено на примере комплекса палладия(II) типа (5.68) [784].

К N,O-хелатирующим лигандам относятся также полимеры, содержащие амидоксимные группировки:

$$\underset{\mid}{\overset{\mid}{C}}(=NH)-NH-OH \rightleftarrows \underset{\|}{\overset{\mid}{C}}(-NH_2)=N-OH$$

Например, при взаимодействии $CoCl_2$ с изо- и атактическим полиакриламидоксимами наблюдается снижение пика $Co_{2p_{3/2}}$ на 1,0 и 0,9 эВ по сравнению с $CoCl_2$, что указывает на участие ионов кобальта(II) в хелатообразовании [786]. При этом конформация исходного полимера не претерпевает существенных изменений. Детальный анализ процесса комплексообразования ионов металлов со сшитыми полимерами, содержащими группы амидоксима, про-

веден в работах [295, 787, 788]. В частности, показано, что на процесс хелатообразования значительное влияние оказывают такие параметры, как пористость полимера, степень его сшивания и т. д.

5.2.3. N,N-Хелаты

Замена фенольной OH-группы в полимерных основаниях Шиффа на более «мягкую» NH_2-группу позволяет хелатировать не только ионы металлов переходного ряда, подобно Ni^{2+} и Mn^{2+}, а также Pd^{2+} и Pt^{2+}, но и тяжелые, а соответственно и «мягкие» металлы (см. разд. 1.5). Например, впервые получены полимерные комплексы Ir^{3+} и Au^{3+}. В ИК спектре такого полимерного основания Шиффа наблюдаются две полосы ν (NH) при 3405 и 3250 $см^{-1}$. После комплексообразования остается одна полоса в районе 3325—3380 $см^{-1}$ в зависимости от природы металла. Полоса ν (C=N) при 1630 $см^{-1}$ смещается до ≈1600 $см^{-1}$. Эти данные позволяют приписать комплексам следующую структуру с координационным узлом MN_4 [286]:

SO_2~, X, NH, HN, M, N, N, $(CH_2)_n$

n = 1, 2; M = Ni

n = 4; M = Mn, Ni, Pd, Pt, Ir, Au, UO_2

Термическая стабильность комплексов практически не отличается от стабильности кислородных аналогов [2, 254], однако отмечается более высокая термическая стабильность комплекса Au^{3+}.

5.2.4. N,S-, O,S-, S,S-Хелаты

Рассмотренные закономерности соблюдаются и для других хелатных узлов. Так, в зависимости от условий реакции и природы переходного металла в комплексообразование с полииминоэтилендитиокарбаматом [588] вовлекаются шесть, три или две тиокарбаматные группы на атоме металла. Группировки NCS_2 ведут себя как бидентатные лиганды при связывании ионов переходных металлов, поэтому образующиеся комплексы можно рассматривать как S,S-хелаты. К интересным результатам привело исследование взаимодействия ионов Zn^{2+} на гидрофильных сшитых полимерах с тиольными группами [788]. Такая реакция должна протекать путем замещения ионов водорода металлом в соответствии с уравнением

$$\sim CH_3SH + Zn^{2+} \longrightarrow \sim CH_3S{-}Zn/2 + H^+$$

Однако реальная адсорбция превышает вычисленную на основании количества замещаемых ионов водорода (рис. 5.10). С учетом проведенных дополнительных исследований предложена следую-

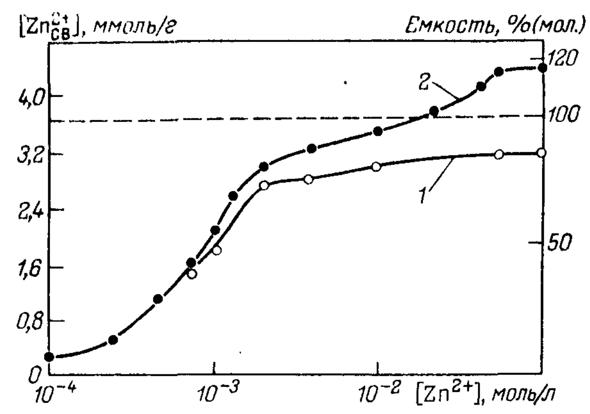


Рис. 5.10. Закрепление ионов цинка (II) на сшитом полимере, содержащем тиольные группы:

1 — изотерма сорбции; *2* — замещение протонов при закреплении цинка (II)

щая модель комплексообразования Zn^{2+} с полимерным лигандом. На первом этапе происходит образование комплексов $(CH_3S)_2Zn$ до $\approx 80\%$ емкости полимера. При более высокой концентрации ионов Zn^{2+} образуются комплексы состава CH_3SZnOH. И, наконец, на последнем этапе после полного вовлечения тиольных групп в комплексообразование начинают реагировать амидные группы полимера-основы.

В то же время тиольные группы сшитого поли-N-акрилоиламинометилмеркаптоацетамида выступают как монодентатные при координировании с Cu^{2+} [789]. При этом хелатирование сопровождается восстановлением Cu^{2+} до Cu^{1+}, которая вновь окисляется на воздухе до Cu^{2+} с течением времени (рис. 5.11).

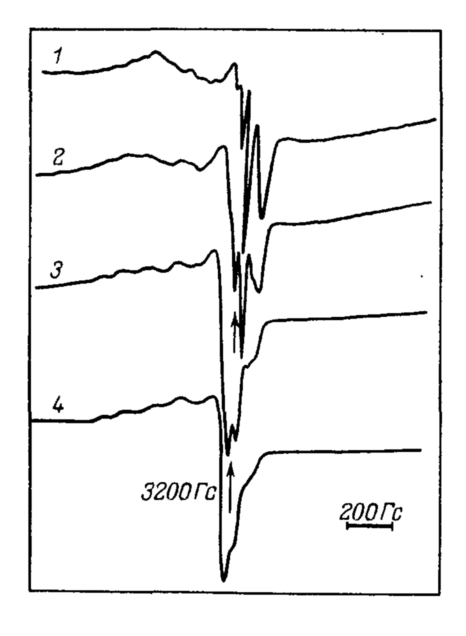


Рис. 5.11. Спектры ЭПР медьсодержащего тиольного полимера:

1 — через 1 сут при комнатной температуре, интенсивность (отн. ед. $I=1$; *2* — через 7 сут, $I=1{,}4$; *3* — через 23 сут, $I=2{,}6$; *4* — через 38 сут, $I=3{,}7$

Комплекс Cu^{2+} в таком хелатном узле не имеет аксиальной симметрии, о чем свидетельствует наличие 5 хорошо разрешенных пиков в области слабого поля спектра ЭПР: $g_x=2{,}12$, $g_y=2{,}05$, $g_z=2{,}40$, $A_x=25$, $A_y=35$, $A_z=120$ Гс. Кроме того, в спектре отсутствуют линии, возникающие при сверхтонком взаимодействии с атомом азота, что свидетельствует об отсутствии координации металла с атомом азота. Поэтому на основании сравнения с низкомолекулярными модельными соединениями комплексу (5.69) приписана плоско-квадратная структура с ромбическим искажением, включающая координационный узел CuO_2S_2. Состав комплексов этого ХМЛ с другими ионами металлов зависит от природы металла, в частности показано образование хелатов типа ML, ML_2, MLL′, ML_3 и т. д.

(5.69)

(L′ — низкомолекулярный лиганд) [790]. Константы устойчивости ММХ в данном случае меньше, чем НМХ, однако для полимерных лигандов характерно образование более высококоординационных комплексов. Константы устойчивости комплексов с тиольными лигандами приведены ниже:

	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg \beta_2$	$\lg K_3$	$\lg \beta_3$
НМХ	23,4	18,7	42,1	—	—
ММХ	20,2	13,1	33,3	12,6	45,9

Процессы окисления — восстановления ионов меди при их закреплении на полимерных лигандах наблюдаются также в случае политиосемикарбазидов, координационный узел комплексов соответствует формуле CuN_2S_2 (5.70) [791].

(5.70)

Аналогичная N,S-координация происходит и в комплексах металлов с ПС, содержащим группы 5-(4-диметиламинобензилиден)роданина, причем наиболее устойчивые комплексы образуют ионы серебра и ртути [792].

К эффективным ХМЛ относятся полимеры, содержащие 8-меркаптохинолиновые фрагменты [302, 303, 793]. По устойчивости образующихся комплексов двухвалентные металлы располагаются в ряд Hg>Cu>Ni>Co>Zn>Pb, совпадающий с рядом устойчивости внутрикомплексных соединений этих металлов с 8-меркаптохинолином. Однако в отличие от низкомолекулярного аналога такие ХМЛ образуют комплексы состава 1:1, причем селективность 8-меркаптохинолина по отношению к ионам некоторых металлов сохраняется при введении этой группировки в полимер. Интересно отметить, что с увеличением размера гранул ХМЛ значительно увеличивается время насыщения его металлом [793].

5.2.5. P,O-Хелаты

Значительно менее изученными являются ММХ внутрикомплексного типа, в которых один из донорных атомов фосфор. Из немногочисленных примеров таких комплексов отметим ММХ типа (5.71) — (5.74), которые получены либо путем непосредственного взаимодействия соединения металла с ХМЛ (5.71), (5.72) либо методом возникающих реагентов (5.73), (5.74) [232].

$-C_6H_4-PPh_2CH{=}CH-CO-Ph$, $-C_6H_4-CH_2PPh_2CH{=}CH-CO-Ph$ $\xrightarrow{Ni(ЦОД)_2,\ PPh_3}$ (5.71), (5.72)

$-C_6H_4-PPh_2$, $-C_6H_4-CH_2PPh_2$ $\xrightarrow{+PPh_3CHCOPh,\ +Ni(ЦОД)_2}$ (5.73), (5.74)

5.3. МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

Ниже будут рассмотрены физико-химические свойства и строение комплексов металлов с полимерами, содержащими макроциклические группировки. ММХ такого типа представляют особенный интерес, поскольку, как уже отмечалось (см. разд. 1.7), в отличие от других металлохелатов они характеризуются повышенной устойчивостью, обусловленной макроциклическим эффектом. При этом основное внимание будет уделено тем макроциклическим комплексам, которые образуются путем непосредственного взаимодействия ионов металлов с ХМЛ. Другие способы получения этих ММХ и их строение были рассмотрены в гл. 3.

5.3.1. Комплексы краун-эфиров и их аналогов

Как и в случае низкомолекулярных соединений, комплексообразованию ионов металлов с полимерами, содержащими краун-эфирные звенья, предшествует полное или частичное разрушение их сольватных оболочек. Поэтому образование наиболее прочных комплексов наблюдается в менее полярных растворителях. Например, константа связывания иона натрия в воде 4′-метилбензо-18-крауном-6 (5.76) составляет 27 $моль^{-1}$, а поливинилбензо-18-крауном-6 (7.78) — лишь 1,2 $моль^{-1}$ [324]. В то же время в средах, не сольватирующих катионы, таких различий не наблю-

n = 1 (5.75)
n = 2 (5.76)

n = 1 (5.77)
n = 2 (5.78)

дается. Это можно иллюстрировать результатами экспериментов по экстракции пикратов металлов в системе $H_2O—CHCl_3$, которые весьма удобны для быстрого определения комплексообразующей способности макроциклов. В частности, при образовании только комплексов 1:1 (Na^+ — 15-краун-5 и K^+ — 18-краун-6) константа экстракции ($K_э \cdot 10^{-3}$, $моль^{-2}$), описывающая равновесие

$$M^+(aq) + Пк^-(aq) + n\,Кр \rightleftarrows (M^+, Пк^-, Кр_n)_{орг}$$

(где $Пк^-$ — пикрат-анион, Кр — краун-эфир) мало изменяется при переходе от мономерных к полимерным краун-эфирам [315]:

	Na^+	K^+		Na^+	K^+
(5.75)	3,7	0,42	(5.76)	2,3	240
(5.77)	5,5	2,3	(5.78)	5,6	550
(5.81)*	4,1	45	(5.82)*	1,7	150
(5.79)	3,1	1,2	(5.80)	4,0	290

* Содержание краун-эфирных звеньев 20%.

Немаловажную роль в случае полимерных лигандов при образовании комплексов состава 1:1 играют также стерические затруднения, поскольку полимерная цепь не позволяет макроциклу принять необходимую для образования прочных комплексов конформацию.

Введение катионов металлов в полость макроциклов гомополимеров винилкраун-эфиров может существенным образом повлиять на конформацию цепи. В исходном состоянии такие полимеры представляют собой типичные мицеллы, в которых неполярные углеводородные «хвосты» собраны в клубок, а полярные краун-эфирные «головы» выходят в окружающий мицеллу раствор. При комплексообразовании полимерные краун-эфиры превращаются в полиэлектролиты, что приводит к электростатическому отталкиванию мономерных звеньев. Результатом такого взаимодействия является раскручивание клубка и принятие полимером конформации вытянутой цепи.

Пониженные значения $K_{э}$ комплексов металлов с метакрилатными гомополимерами (5.79) и (5.80) по сравнению с поливинилбензокраун-эфирами, по-видимому, обусловлены влиянием заместителя в положении 4 бензольного кольца [324]. В то же время введение метакриламидной группировки в это положение, наоборот, приводит к значительному росту $K_{э}$ по сравнению с гомогенными аналогами [330].

$n = 1$ (5.79)
$n = 2$ (5.80)

$n = 1$ (5.81)
$n = 2$ (5.82)

Более эффективным оказалось использование полимерных краун-эфиров при образовании комплексов сэндвичевой структуры состава 2:1, т. е. в тех случаях, когда размер полости макроцикла слишком мал для образования комплексов состава 1:1. Это наглядно видно на примере взаимодействия иона K^+ с 15-крауном-5 и его полимерным аналогом. Большая эффективность полимерных краун-эфиров в данном случае обусловлена высокой локальной концентрацией макроциклов в полимерной цепи, вследствие чего протекает одностадийное связывание иона металла двумя соседними фрагментами (рис. 5.12). Следует, однако, отметить, что рассмотрение молекулярных моделей таких комплексов свидетельствует о большей предпочтительности участия в комплексообразовании не соседних, а чередующихся мономерных звеньев [314].

Комплексы состава 2:1 могут образовываться с участием хелатирующих фрагментов одной (внутримолекулярные металлохела-

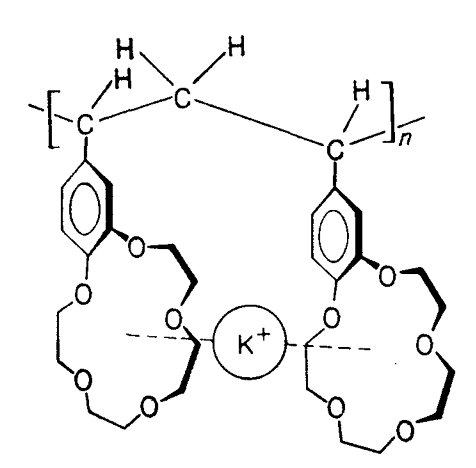
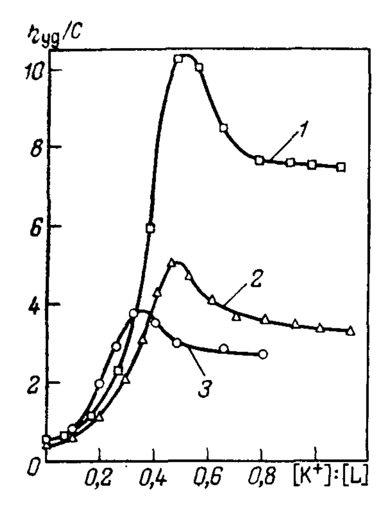


Рис. 5.12. Структура комплекса сэндвичевого типа, образованного ионом K^+ и поливинилбензо-15-крауном-5

ты) или двух полимерных цепей (межмолекулярные металлохелаты). При высоком содержании краун-эфирных звеньев в сополимерах или в случае гомополимеров более вероятно образование межмолекулярных металлохелатов. При низком содержании макроциклов в сополимерах повышается вероятность связывания иона металла в пределах одной полимерной цепи. Как показывают результаты вискозиметрических измерений (рис. 5.13), в системах K^+ — сополимеры (5.77) максимум приходится на комплекс 2:1, причем содержание краун-эфирных звеньев не превышает 20%. Другими словами, формирование внутримолекулярных металлохелатов происходит только при разделении хелатирующих фрагментов в среднем менее, чем четырьмя стирольными звеньями [332].

Отмеченные выше закономерности комплексообразования с участием полимерных краун-эфиров в полной мере реализуются и в случае сшитых полимеров, содержащих краун-эфирные фрагменты. В частности, высокая локальная концентрация макроциклов на поверхности макромолекул приводит к образованию межмолекулярных металлохелатов, а с увеличением расстояния между соседними фрагментами краун-эфиров повышается вероятность образования внутримолекулярных металлохелатов, причем в данном случае различие между полимерными и мономерными краун-эфирами уменьшается [325, 326, 337, 338]. Аналогичного эффекта можно достичь увеличением длины соединительного мостика между краун-эфиром и полимером [338]. Интересно отметить, что повышение концентрации иона металла приводит к переходу комплекса 2:1 в комплекс 1:1, причем в последнем случае комплексообразование удовлетворительно описывается уравнением адсорбции Лэнгмюра (см. разд. 4.2) [336].

Для процессов комплексообразования с участием полимерных краун-эфиров характерна обратимость, что представляется весьма важным при решении проблемы обессоливания воды [794]. Для этого в полимер предварительно вводят функциональные группы, способные связывать специально вводимые ионы Cr^{2+}, после чего комплексообразование хлорида натрия приводит к окислению ионов Cr^{2+} до Cr^{3+}. Регенерация полимеров наблюдается при по-



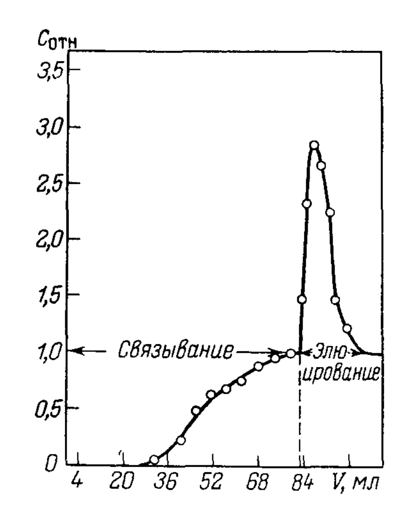


Рис. 5.13. Зависимость вязкости сополимера Ст и винилбензо-15-крауна-5 от соотношения $[K^+]:[L]$ при содержании хелатирующих фрагментов 18 *(1)*, 11,8 *(2)* и 5,8% *(3)*

Рис. 5.14. Самопроизвольное элюирование при резком нагревании до 333 К

тенциале —1,3 В, т. е. в этом случае процесс начинает идти в обратном направлении.

Бóльшая эффективность полимеров по сравнению с низкомолекулярными моделями отмечена и в случае поликонденсационных макромолекул, содержащих звенья краун-эфиров в основной цепи [62, 311], причем в полимерных краун-эфирах, содержащих звенья полимочевины, ионы Co^{2+} связываются макроциклом, а не NH- или C=O-группами мочевины [795].

Для полимерных краун-эфиров обнаружена зависимость процесса образования и обратного разрушения комплекса от температуры [339—341]. В частности, макролиганд, насыщенный KCl в метаноле при 293 К, полностью отдавал связанную с ним соль после элюирования при резком повышении температуры до 333 К (рис. 5.14).

Во многом схожими с поликраун-эфирами являются полиазамакроциклы (полиаммониевые макроциклы) [796]. Например, они образуют комплексы состава 1:1 с анионами $Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(CN)_6^{3-}$ и т. д.; высокая устойчивость таких соединений обусловлена макроциклическим эффектом.

Менее изученными являются процессы комплексообразования

с участием полимерных диаза- и дитиакраун-эфиров, однако такие макролиганды обладают повышенной селективностью. Константы устойчивости полимерных диазакраун-эфиров (5.83) и (5.84) оказались ниже, чем для соответствующих низкомолекулярных аналогов (5.85) и (5.86); исключение составляют те ионы, радиусы которых соответствуют размерам полости макроцикла (табл. 5.15) [366]. Для получения более устойчивых комплексов

ТАБЛИЦА 5.15. *Константы устойчивости* ($K \cdot 10^{-5}$, *моль* $^{-1}$) *комплексов ионов щелочных и щелочноземельных металлов с диазакраун-эфирами*

Лиганд	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
(5.85)	—	5,9	4,4	—	0,2	8,7	15,7	13,6
(5.83)	0,9	2,4	2,5	0,8	0,9	3,0	6,2	5,3
(5.86)	—	4,2	30,3	2,1	2,9	8,3	19,1	14,3
(5.84)	0,8	1,8	13,2	1,3	0,8	2,5	4,8	4,4

в случае полимерных лигандов требуется эндо-эндо-конформация, однако она не реализуется из-за стерических препятствий. Интересно отметить, что полимеры (5.83) и (5.84) оказались эффективными и в связывании переходных металлов, причем степени коорди-

n = 1 (5.83)
n = 2 (5.84)

n = 1 (5.85)
n = 2 (5.86)

нации и константы устойчивости образующихся комплексов увеличиваются с увеличением размеров макроцикла. Данные о степени координации и константах устойчивости комплексов ионов переходных металлов с полимерными диазакраун-эфирами (5.83) (числитель) и (5.84) (знаменатель) приведены ниже:

	θ, %	$K \cdot 10^{-5}$, моль $^{-1}$
Cu^{2+}	39/72	50/200
Cd^{2+}	17/49	16/79
Pb^{2+}	38/89	50/610

Стерическими препятствиями объясняются и пониженные значения констант устойчивости комплексов металлов с полимерными криптандами по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Примером может служить поликриптанд (5.87) и его аналог (5.88),

образующие комплексы с двухвалентными металлами [365].

(5.87) (5.88)

Константы устойчивости (lg$K$) комплексов двухвалетных металлов с криптандами (5.87) (числитель) и (5.88) (знаменатель) приведены ниже:

Sr^{2+}	Ba^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
3,4/—	4,1/4,8	6,0/9,7	11,3/13,5	—/4,3

5.3.2. Металлофталоцианины и металлопорфирины

Для получения полимерных металлопорфиринов и металлофталоцианинов довольно часто используется встраивание ионов переходных металлов в «окна» макроциклов полимерных лигандов. Обзор основных приемов и используемых для этого полилигандов приведен в работе [401], здесь же отметим, что в большинстве случаев сополимеры металлопорфиринов представляют собой магнитно-разбавленные системы. Например, медь-содержащий полимер характеризуется спектром ЭПР, в котором присутствуют сверхтонкие структуры атомов как меди, так и азота при комнатной температуре [413]. В то же время в низкомолекулярных соединениях не наблюдается сверхтонкой структуры (табл. 5.16).

ТАБЛИЦА 5.16. *Данные спектров ЭПР медь-содержащих порфиринов*

Лиганд	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	A_N	B_N
Тетрааминофенилпорфин	2,17	2,07	203	—	—	—
Полимерный аналог	2,182	2,049	199	42	13	17
Тетракарбоксифенилпорфин	2,18	2,07	180	—	—	—
Полимерный аналог	2,157	2,07	220	40	—	15

Для комплекса ионов Ag^{2+} с полиакрилоилоксифенилтрифенилпорфином обнаружено сильное антиферромагнитное взаимодействие в отличие от низкомолекулярного аналога (рис. 5.15) [408]. Причем это взаимодействие не описывается в рамках простого обменного взаимодействия, например с использованием уравнения Блини — Бауэрса. Наиболее удовлетворительная модель должна включать наличие нескольких мест взаимодействия с

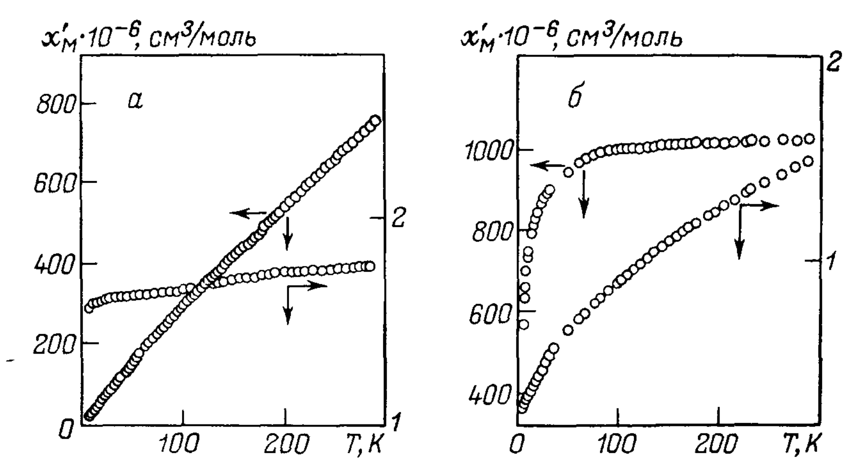


Рис. 5.15. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и магнитиого момента комплекса Ag^{2+} с акрилоилоксифенилтрифенилпорфином *(а)* и полимером на его основе *(б)*

различными константами взаимодействия (J). Расчет по формуле

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \sum_{i=1}^{4} \left(\frac{K_i \cdot 1/100}{1 + 1/3e^{J_i/T}} \right)$$

привел к $J_1 = -20$ К, $J_2 = -120$ К, $J_3 = -480$ К, $J_4 = 0$ К, причем содержание этих четырех мест взаимодействия составляет 4,5; 19,5; 74,0 и 2,0%. Аналогичные комплексы Cu^{2+} и Co^{2+} показывают очень слабое антиферромагнитное взаимодействие.

5.3.3. Комплексы с другими макроциклами

Не меньший интерес представляют полимеры, содержащие другие макроциклы, поскольку в большинстве случаев они характеризуются повышенной селективностью по отношению к ионам некоторых металлов. Например, для полимерных лигандов

(5.89)

(5.90)

(5.91)

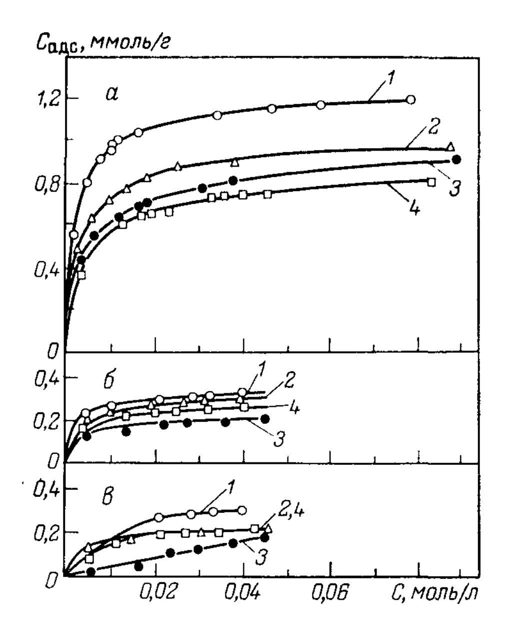


Рис. 5.16. Зависимость количества связанных ионов металлов от равновесных концентраций нитратов меди *(1)*, цинка *(2)*, никеля *(3)*, кобальта *(4)* для полимеров (5.89) *(а)*, (5.90) *(б)* и (5.91) *(в)*

ряды активности в связывании металлов (рис. 5.16) соответствуют их низкомолекулярным аналогам, причем, как правило, образуются комплексы в полости с соотношением металл:макроцикл 1:1 [389]. Однако с повышением «жесткости» иммобилизующей системы повышается кинетический барьер внедрения металла, что приводит к координации циклических лигандов не полостью, а внешнесферным путем.

Охарактеризован состав и структура шестикоординационного Ni^{2+}, связанного 14- и 17-членными макроциклическими лигандами, содержащими N- и O-донорные атомы [797].

Следует отметить, что для придания полимерам избирательной способности к связыванию определенных ионов металлов их модифицируют различными макроциклами. Например, полимер (5.92) обладает избирательностью по отношению к Ni^{2+}(K_{Cu} / K_{Ni} = 1:5), а макролиганд (5.93) — к Cu^{2+} (K_{Cu} / K_{Ni} = 62:1) [798].

(5.92) (5.93)

Полимерные тетрааза[14]анненовые лиганды взаимодействуют с ионами металлов с образованием ММХ [383, 384]:

Однако такие полимеры нерастворимы и их исследование крайне затрудиено. В то же время они обладают повышенной термо-

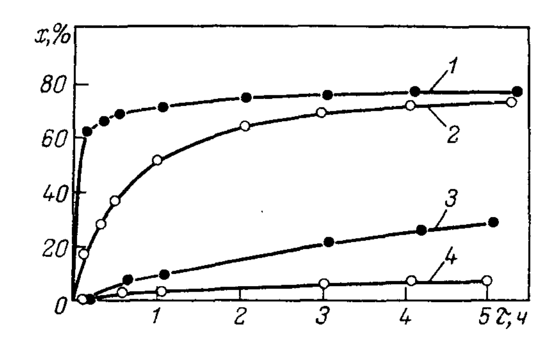


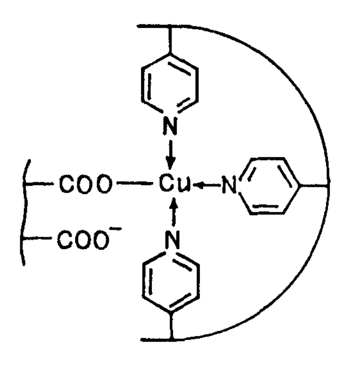
Рис. 5.17. Кривые комплексообразования ионов Cu^{2+} *(1, 2)* и Ni^{2+} *(3, 4)* с полимером (5.94) *(1, 3)* и его низкомолекулярным аналогом (5.95) *(2, 4)*

стойкостью: их разложение начинается только при 700 К, а потеря массы при 1070 К составляет 10% [799]. Аналогичные хелатирующие фрагменты могут быть закреплены на разнообразных полимерах [382] или включены в полимерную цепь [385—387]. В последнем случае получаются более эффективными хелатирующие лиганды (5.94) по сравнению с мономерными аналогами (5.95) (рис. 5.17).

(5.94) (5.95)

5.4. МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ С КОМПОЗИЦИЯМИ ПОЛИМЕРОВ

В последние годы значительно возросло внимание исследователей к смешанно-лигандным ММХ, образующимся при взаимодействии MX_n с двумя разнородными макромолекулами. В качестве ХМЛ в данном случае выступают полимер-полимерные композиции или интерполимерные комплексы (симплексы) [800, 801]. Если используются монофункциональные полимеры (причем, как правило, одна полимерная цепь содержит функциональные группы «кислые», а вторая — «основные»), то образующиеся тройные комплексы полимер — металл — полимер представляют собой динамичные образования: даже незначительные изменения в условиях реакции могут приводить к их разрушению. Так, в системах ПЭИ — ПАК — M^{2+} (M = Cu, Ni, Co) поликомплексы, в которых координационная сфера металлов включает две амино- и две карбоксильные группы, существуют в интервале pH = 7—9 [720, 802, 803]. В еще более узком интервале pH = 4—5 присутствуют смешанно-лигандные комплексы в системе ПАК — Cu^{2+} — П4ВП:



Границы стабильности тройных поликомплексов по значениям pH могут быть использованы для количественной экстракции переходных металлов. Так, в системе ПВПр — ПАК — Cu^{2+} происходит образование полиаддукта А, эмпирическая зависимость между его концентрацией и ПВПр выражается уравнением [804]

$$d\,[\mathrm{A}]/d\,[\text{ПВПр}] = K\,10^{\alpha}\,[\mathrm{Cu}]^{\alpha},$$

в котором K и α — константы, зависящие от pH. Подобное соотношение наблюдается и для системы ПВПр — ПМАК — Cu^{2+}, причем ПМАК более сильный хелатирующий агент, чем ПАК.

Влияние концентрации реагентов на устойчивость тройных комплексов может быть продемонстрировано на примере комплексов Mn^{2+} со смешанными лигандами [805]: имидазол (Им), триптофан (Т) и двойная натриевая соль 5-аденозинтрифосфата (АТФ). Показано, что Mn^{2+} благодаря связыванию с АТФ усиливает нековалентные взаимодействия ароматических участков биополимеров и равновесие резко смещается в сторону образования комплекса Mn^{2+} — Т — АТФ, а при больших концентрациях АТФ — в сторону Mn^{2+} — АТФ. При добавлении третьего лиганда (Им) система Mn^{2+} — Т — АТФ перестраивается в бинарную Mn^{2+} — Т или Mn^{2+} — АТФ.

Образование смешанно-лигандных ММХ может быть зарегистрировано и по косвенным данным. Так, растворение в воде осадков, образованных поливинилбензо-18-краун-6 и ПАК при мольных отношениях звеньев 1:2, в присутствии солей объясняют образованием интерполимерных комплексов [317].

Иногда компоненты смешанно-лигандных ММХ могут входить и в состав одной макромолекулы. Например, в системе сополимер винилфталимида и винилового спирта — $CuCl_2$ различными методами зафиксировано образование комплекса хелатного типа [806]. Интересно отметить, что в смесях гомополимеров (поливинилфталимид и ПВС) в комплексообразовании с Cu^{2+} участвуют лишь атомы азота поливинилфталимида. Другим примером может служить связывание Ag^{+}, Co^{2+}, Fe^{3+} сегментами эластомерных полиэфируретанов, происходящее с участием мяг-

ких (полиэфиргликолевые) и жестких (диизоцианатные) фрагментов [807].

Образование смешанно-лигандных ММХ может быть использовано для селективного связывания MX_n. Так, полимеры, содержащие матрицы полиаминов и карбоновых кислот, пропитанные ПВС, обладают способностью разделять, например $RhCl_3$ и $Fe(CO)_5$, в растворах при высокой (423 К) температуре, в то время как при низкой температуре вновь происходит их связывание [808]. Эластичная пленка, полученная из линейного ПЭИ и полиэпихлоргидрина, проявляет селективность к переносу ионов металла с параметрами селективности $Cu^{2+}:Ca^{2+}=2{,}4$; $Cu^{2+}:Mg^{2+}=5{,}4$ [809].

Наиболее интересным классом смешанно-лигандных ММХ являются комплексы металлов с синтетическими и биополимерами, поскольку они представляют удобную модель для установления взаимосвязи между процессами хелатообразования с участием этих ХМЛ. Как правило, такие ММХ очень устойчивые образования. Так, интерполимерные комплексы П4ВП — бычий сывороточный альбумин в присутствии ионов Cu^{2+} в широком интервале соотношений компонентов устойчивы в кислой среде (т. е. в условиях, когда био- и синтетический полимеры имеют одинаковые заряды и не способны реагировать друг с другом в отсутствие посредника). Такой комплекс — компактный ассоциат, включающий в качестве субъединиц 6—7 поликатионов, с которыми белковые глобулы связаны в хелатном узле [810]:

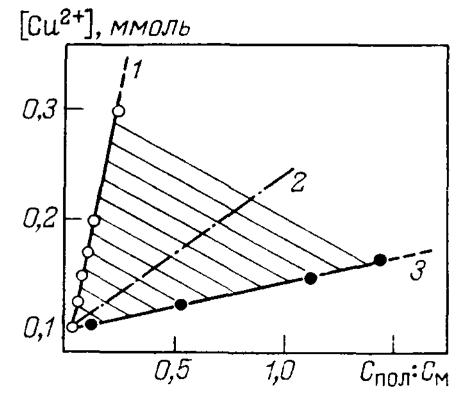
Соединения белков с синтетическими полимерами могут рассматриваться как своеобразные полимер-полимерные композиции (в том числе и водорастворимые) с ионами металлов в качестве центрального связующего атома.

С помощью реакции хелатообразования происходит иммобилизация разнообразных ферментов (глюкозооксидаза, карбоангидраза, трипсин, α-химотрипсин и т. д.) на синтетических полимерах, причем в качестве посредника выступают ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и т. д. [811]. Аналогичным образом происходит связывание ферментов целлюлозой [812]:

$$Цл(OH)_2 + MCl_4 \xrightarrow[24ч]{318K} Цл(O)_2MCl_2 \xrightarrow[18ч]{Фермент} Цл(O)_2M(O)_2Фермент$$

Ионы металлов могут играть роль мостика и в комплексах протеинов с разнообразными полисахаридами [812а, 813]. И в данном случае значительное влияние на процесс комплексообразования оказывает pH среды. Так, тройной комплекс в системе казеин — кальций (II) — карбоксиметилцеллюлоза образуется

Рис. 5.18. Фазовая диаграмма системы бычий сывороточный альбумин — Cu^{2+} — альгинат:
1 — осаждение чистого бычьего сывороточного альбумина, *2* — 50%-е осаждение бычьего сывороточного альбумина; *3* — кривая образования тройного комплекса



только выше изоэлектрической точки казеина [812а]. В узкой области концентраций иона металла существуют ММХ и в системе альбумин бычьей сыворотки — катионы двухвалентных металлов — альгинат [813а]. В данном случае найдены пороговые концентрации иона металла, при которых образуются комплексы с протеином и с сахаридом; фазовая диаграмма для этой системы представлена на рис. 5.18.

Глава 6

МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ С ПРИРОДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Отмеченные выше особенности хелатообразования в системах MX_n — синтетический макролиганд в еще большей степени проявляются в случае природных полимеров. Металлохелаты с этими полимерами получают двумя основными способами: непосредственным взаимодействием ионов металлов или их соединений с макролигандами или закреплением НМХ на полимерах через металл. Как правило, взаимодействие в таких системах имеет смешанный характер и часто трудно выделить один из типов связывания металла (ионный, координационный или хелатный). Тем не менее в данной главе предпринята попытка вычленить только хелатирование металлов с природными полимерами с целью определения специфики реакций хелатообразования в таких системах.

6.1. МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ С ПОЛИСАХАРИДАМИ

В разд. 2.2 были описаны природные полимеры с хелатирующими свойствами и методы их модификации. Как уже отмечалось, большинство исследований проведено с целлюлозой и ее производными [814], причем по сравнению с целлюлозой ее производные имеют более высокую хелатирующую способность. Так, модифицирование целлюлозы разнообразными полиаминами приводит к получению высокоэффективных сорбентов переходных металлов [Пат. ГДР 218372]. Введение гидроксамовых группировок в целлюлозу позволяет получить селективный макролиганд, связывающий ионы Fe^{3+} (1,99—3,16 ммоль/г) и Cu^{2+} (0,19—1,16 ммоль/г).

В то же время этот полимер не проявляет хелатирующих свойств по отношению к ионам Co^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} [474]. Образующиеся металлохелаты выпадают в осадок, что свидетельствует о межмолекулярном сшивании полимерных цепей целлюлозы ионами металлов.

Ряд устойчивости комплексов металлов с целлюлозой, модифицированной группами гидроксамовой кислоты, амидоксима, полиакриламидоксимом, полигидроксамовой кислотой, полиуретансемикарбазидом соответствует ряду Ирвинга — Уильямса для НМХ (см. разд. 1.6) [446—451, 453, 814а]. Причем термодинамические характеристики процессов хелатообразования свидетельствуют о том, что наибольший вклад в общее изменение свободной энергии вносит энтропийный член.

На примере модифицированной целлюлозы, содержащей группы гидроксамовой кислоты и амидоксима, зарегистрирована мономеризация димерных комплексов [447]. Известно, что тетрахлорид ванадия является димерным комплексом, вследствие чего не удается наблюдать его спектр ЭПР. Однако при его закреплении на модифицированной целлюлозе образуются металлокомплексы, в спектре ЭПР которых отчетливо проявляется 8-компонентная структура, характерная для иона ванадия(IV). Таким образом, полимерный лиганд позволяет разъединить ионы металлов на такое расстояние, при котором не будет происходить обменное взаимодействие.

Целлюлозу и ее производные часто используют для связывания НМХ. Так, в разд. 4.4 проанализировано взаимодействие

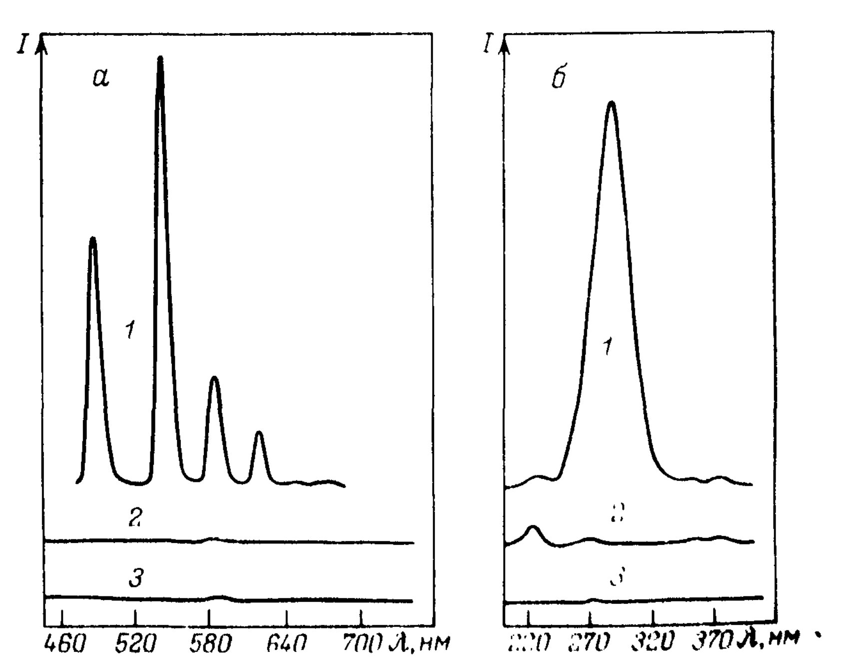


Рис. 6.1. Спектр поглощения (*а*) и флуоресценции (*б*) растворов декстранового комплекса тербия (*1*), иона тербия (III) (*2*) и сульфата декстрана (*3*)

между дигидроксоэтилендиаминатом меди(II) и целлюлозой, приводящее к химическому связыванию ионов меди(II) с 2,3-пиранозидными атомами кислорода [739]. Закрепление полиаминных комплексов меди(II) на целлюлозе позволяет получать высокоэффективные катализаторы окисления [815]. Отметим также связывание ацетилацетонатов переходных металлов производными целлюлозы, приводящее к получению полимерных гелей [816].

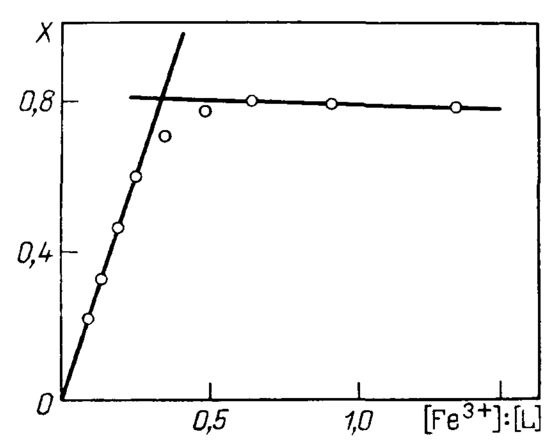


Рис. 6.2. Определение состава комплекса железа (III) с β-циклодекстрином, содержащим гидроксамовые группировки (*X* — поглощение)

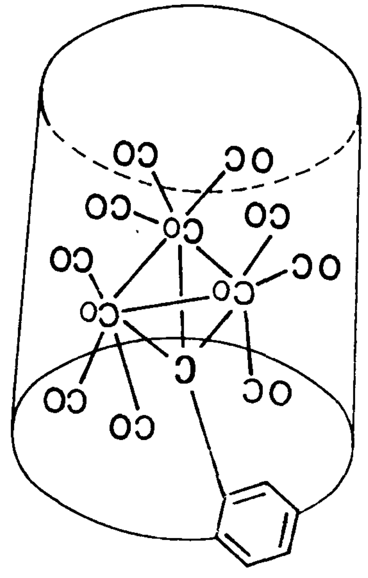


Рис. 6.3. Структура комплекса трехъядерного кластера кобальта с γ-циклодекстрином

По хелатирующей способности близки к целлюлозе циклодекстрины и декстраны [482—489]. Так, добавление сульфата декстрана к раствору Tb^{3+} приводит к резкому повышению интенсивности основного перехода при 310 нм и флуоресценции при 545 нм (рис. 6.1) [483], что свидетельствует о сильном связывании металла этим полимером. В то же время сравнение комплексов Tb^{3+} с декстраном и карбоксиметилцеллюлозой показывает бо́льшую эффективность второго полимера благодаря наличию карбоксильной группы.

Взаимодействие ионов железа(III) с циклодекстрином, содержащим гидроксамовые группировки, дает красно-коричневую окраску, характерную для комплекса Fe^{3+} [482]. Как и в случае синтетических полимеров (см. разд. 4.3), также образуется комплекс состава 1:3 (рис. 6.2) с значением lg *K* порядка 29—30. Однако дальнейшее добавление ионов железа(III) не приводит к образованию комплекса 1:1, как для синтетических полимеров (см. схему 4.I), а сразу образуется комплекс 1:2. Это, очевидно, обусловлено другим пространственным расположением хелатирующих фрагментов в природном полимере.

Интересно отметить образование двух различных комплексов для хелатирующих групп на внутренней и внешней стороне циклодекстрина [485]. Если хелатирующий фрагмент (в частности, полиамин) закреплен на внутренней стороне, то существуют значительные стерические ограничения для взаимодействия с

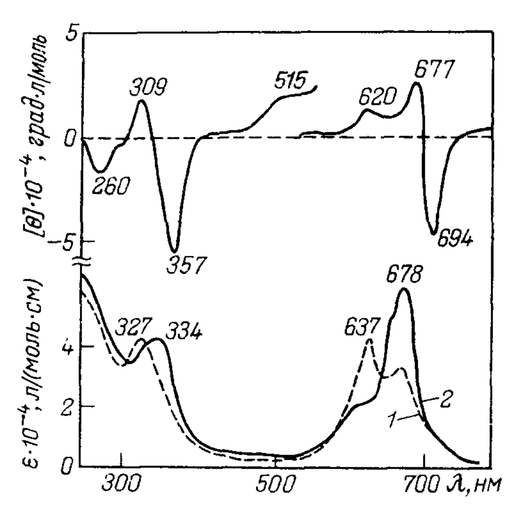


Рис. 6.4. Абсорбционные и КД спектры железотетракарбоксифталоцианина в присутствии β-циклодекстрина *(1)* и поли-β-циклодекстрина *(2)*

ионом металла, поэтому в данном случае образуется менее устойчивый комплекс.

В отличие от α- и β-форм полость γ-циклодекстрина такая большая, что внутри нее могут располагаться не только ионы металлов и их хелаты, но и би-, три- и даже тетраядерные кластеры (рис. 6.3) [817]. Интересно отметить, что закрепление кластеров в полости циклодекстрина значительно повышает их устойчивость. В частности, тетраядерный кластер кобальта разлагается при 393 K, в то время как продукт его взаимодействия с γ-циклодекстрином начинает разлагаться при температуре выше 473 K [817].

Введение молекулы β-циклодекстрина в раствор тетракарбоксифталоцианина железа(III) приводит к небольшому смещению равновесия димер ⇄ мономер в сторону мономерной формы (рис. 6.4) [486]. В то же время добавление поли-β-циклодекстрина (рис. 6.5), полученного взаимодействием β-циклодекстрина с эпихлоргидрином, позволяет значительно сместить это равновесие в сторону мономерной формы.

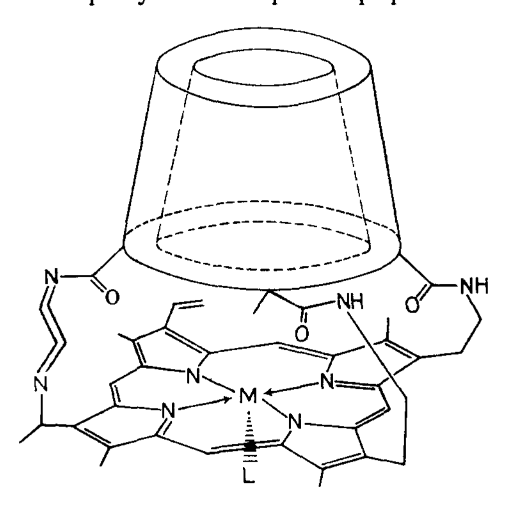


Рис. 6.6. Структура комплекса гема с α-циклодекстрином

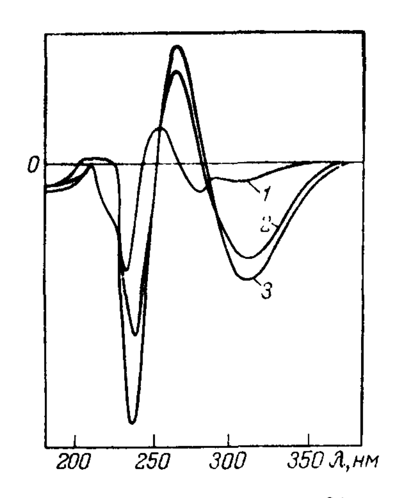
Рис. 6.5. Структура поли-β-циклодекстрина

Низкомолекулярные металлохелаты могут связываться с циклодекстринами и через лиганд путем образования ковалентных связей. Таким образом, например, гем был закреплен на поверхности α-циклодекстрина (рис. 6.6) [817а]. В этом случае блокируется шестое координационное место молекулы гема или, другими словами, α-циклодекстрин используется как стерическая защитная группа, покрывающая поверхность плоскости порфирина. Поскольку циклодекстрин является водорастворимым полимером, такой ММХ может обратимо связывать кислород в водной среде [817а].

Детальные исследования хелатирующих свойств хитина, хитозана и их производных (см. схему 2.II) показали их высокую селективность по отношению к ионам переходных и тяжелых металлов, в то время как щелочные и щелочноземельные металлы практически не связываются этими полимерами. Скорость реакции хелатообразования зависит от pH раствора, температуры, наличия противоионов, других металлов в растворе и т. д. Состав комплексов металлов с хитином и хитозаном изменяется от 1:1 до 1:4 в зависимости от природы металла [490, 491, 818], причем в ряде случаев предполагается различный состав при изменении pH [507].

На примере комплексов металлов с хитозаном показано, что введение иона металла практически не изменяет дифракционную картину исходного полимера. Это свидетельствует о том, что хелатирование не изменяет конформацию хитозана вдоль направления волокон [819]. В то же время природа аниона исходной соли заметно влияет на пространственное построение хелатного узла. Так, для сульфата кадмия установлена орторомбическая ячейка с параметрами $a=11{,}89$; $b=44{,}28$ и $c=10{,}22$ Å. Замена сульфат-ионов на хлорид-ионы приводит к изменению этих параметров: $a=11{,}24$; $b=35{,}72$ и $c=10{,}26$ Å. Другими словами, в случае сульфата межцепные расстояния хитозана увеличиваются в экваториальной (a и b) плоскости, а в случае хлорида в аксиальном (c) направлении. Кроме того, ячейка комплекса включает 8 хитозановых фрагментов, в то время как в исходном полимере их было 4.

Основными центрами координации хитина и хитозана являются атом азота амино- или ацетамидогруппы и гидроксильная группа. Хелатирование растворимых полимеров протекает легко с образованием внутримолекулярных комплексов [501]:



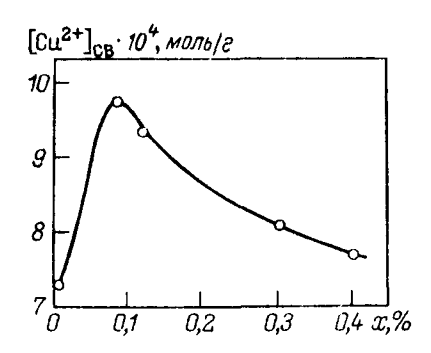


Рис. 6.8. Влияние степени ацилирования ($R=C_9H_{19}$) на связывание ионов меди (II) хитозаном

Рис. 6.7. Спектры КД 0,05%-го раствора N-карбоксиметилхитозана в присутствии 0,2 ммоль раствора сульфата меди при pH 5,2 *(1)*, 6,1 *(2)* и 9,3 *(3)*

При комплексообразовании положительная полоса при 250 нм в спектре КД N-(*о*-карбоксибензил)хитозана смещается до 264 нм, две отрицательные полосы при 230—240 и 270—280 нм смещаются до 300—310 нм благодаря хелатированию металла (рис. 6.7) [820]. Повышение гидрофобности полимера (например, путем ацилирования) приводит к увеличению количества связанного металла (рис. 6.8) [494].

Комплексообразование ионов металла с хитином и хитозаном в значительной степени зависит от температуры, и, как правило, количество связанного металла уменьшается с понижением температуры. Процесс связывания металлов в данном случае является эндотермическим и изменение энтальпии составляет, например, —17,9; —9,38 и —5,15 кДж/моль для реакции уранил-иона с фосфатом хитина [437] и хитозаном, модифицирован-

ТАБЛИЦА 6.1. *Количество поглощенного металла (ммоль/г) хитином и хитозаном*

Металл	Хитин	Хитозан (45)*	Хитозан (97)*	Сшитый хитин	Сшитый хитозан (45)*	Сшитый хитозан (97)*
Mg^{2+}	0,4	0,3	0,5	1,1	1,5	4,3
Ca^{2+}	0,4	0,8	0,4	1,4	1,9	1,5
Sr^{2+}	0,4	1,5	0,6	1,4	2,4	1,7
Ba^{2+}	0,3	1,1	0,8	1,3	1,9	2,0
Mn^{2+}	0,5	1,1	0,5	1,1	2,2	1,8
Ni^{2+}	0,3	3,5	2,3	1,6	0,4	2,3
Cu^{2+}	0,4	5,3	4,8	1,0	2,2	2,6
Zn^{2+}	0,4	5,5	3,2	2,1	1,7	2,7
Cd^{2+}	0,6	6,5	4,9	0,9	2,0	3,0

* В скобках дана степень деацетилирования.

ным салициловым и глутаровым альдегидами соответственно [493].

Переход от растворимого к сшитому хитозану сопровождается уменьшением хелатирования переходных и повышением хелатирования щелочноземельных металлов, в то время как для хитина наблюдается повышение хелатирования обоих видов металлов (табл. 6.1) [821]. Исключение составляет ион Mn^{2+}, который ведет себя весьма своеобразно по отношению к хитину и хитозану [506]. Следует отметить, что с повышением размеров гранул полимера увеличивается степень координации металла [497].

Детальное рассмотрение хелатирующих свойств альгиновых кислот проведено в работе [490], поэтому отметим только структуру образующихся металлохелатов (6.1) [822], которые имеют межмолекулярный характер и осаждаются из растворов.

(6.1)

6.2. КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИПЕПТИДАМИ

В большинстве случаев полипептиды проявляют близкую к своим синтетическим аналогам хелатирующую способность, поэтому вначале рассмотрим комплексы металлов с синтетическими полиаминокислотами, являющимися моделями полипептидов.

6.2.1. Комплексы металлов с полиаминокислотами

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по комплексообразованию металлов, в основном первого переходного ряда, с полиаминокислотами. Среди наиболее детально изученных полиаминокислот поли-*L*-глицин [823], -аланин [824], -гистидин [825], -аргинин [826], -лизин [827, 828], -орнитин [828], -глутаминовая кислота [829—831], -диаминомасляная кислота [828] и т. д. Прежде всего следует отметить, что благодаря наличию карбоксильной группы полиаминокислоты во многих случаях ведут себя подобно поликарбоновым кислотам. Однако в отличие от поликарбоновых кислот в полиаминокислотах имеется и второй связывающий центр — аминогруппа

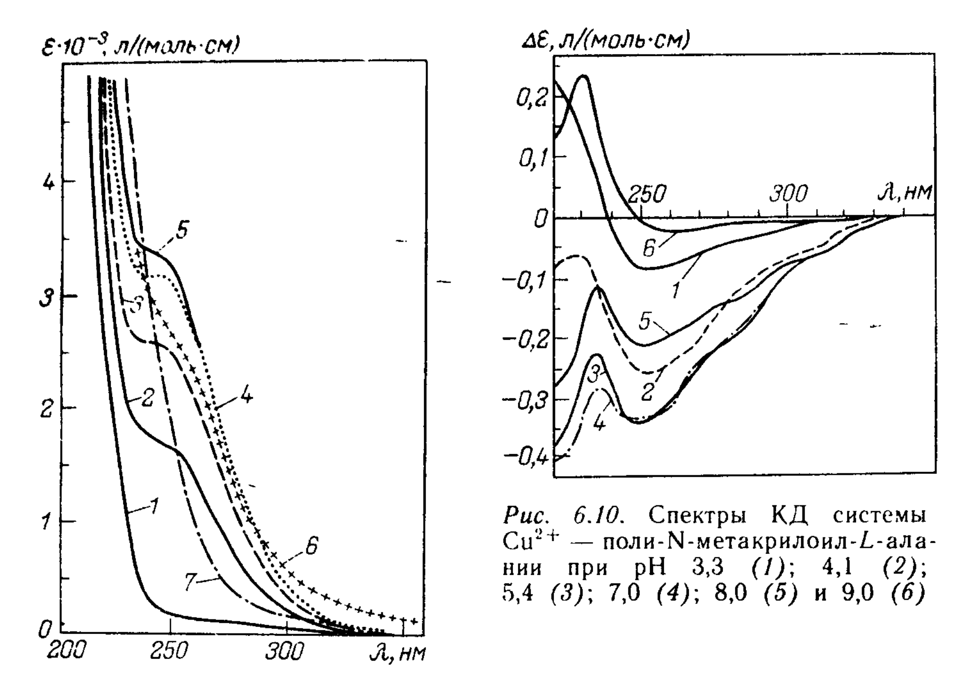


Рис. 6.10. Спектры КД системы Cu^{2+} — поли-N-метакрилоил-*L*-аланин при pH 3,3 *(1)*; 4,1 *(2)*; 5,4 *(3)*; 7,0 *(4)*; 8,0 *(5)* и 9,0 *(6)*

Рис. 6.9. Ультрафиолетовые спектры системы Cu^{2+} — поли-N-метакроил-*L*-аланин при pH 2,8 *(1)*; 4,0 *(2)*; 5,0 *(3)*; 6,0 *(4)*; 7,9 *(5)*; 10,0 *(6)* и 12,6 *(7)*

боковой цепи, который участвует в координации лишь при определенных условиях. Так, показано участие в координации с металлом как карбоксильной группы, так и пептидного азота полиглутаминовой кислоты [831]. Причем состав комплексов металлов с полиаминокислотами значительно изменяется в зависимости от pH среды. Детально этот вопрос был рассмотрен на примере системы медь(II) — поли-N-метакроил-*L*-аланин (рис. 6.9) [832, 833]. В данном случае при изменении pH образуются комплексы различного строения и состава, причем металлохелаты зарегистрированы при pH 6—9 (6.2) и 10,5 (6.3), (6.4).

CO, N, *CH, H_3C, COO, Cu, OH_2, OH_2

(6.2)

CO, N, CH, H_3C, COO, Cu, OOC, CH, CH_3, N, CO

(6.3)

CO, N, CH, H_3C, COO, Cu, OH_2, OH_2

(6.4)

При этом хелаты, построенные по типу 5-членных циклов (6.2) [834, 835], включающих протонированные карбоксильные и аминогруппы, обладают оптической активностью, а комплексы (6.3) и (6.4) оптически не активны (рис. 6.10). Константа образования продукта (л/моль) с непротонированными карбоксильными группами близка к соответствующим значениям для ПАК ($K=4,2\times10^{-3}-2,8\cdot10^{-4}$) и ПМАК ($K=2,5\cdot10^{-4}$) [836], тогда как с протонированными она намного больше. Аналогичные зависимости отмечены и в системах медь(II) — поли-N-метакрилоил-*L*-аспарагиновая кислота и медь(II) — поли-N-метакрилоил-*L*-глутаминовая кислота [837, 838]. Константы образования комплексов меди(II) с поли-N-метакрилоил-*L*-аланином (6.5), -глутаминовой (6.6) и -аспарагиновой кислотой (6.7) (числитель — *K* для непротонированных карбоксильных групп, знаменатель — для протонированных) приведены ниже:

(6.5)	$1,2\cdot10^{-2}/3,4\cdot10^{9}$
(6.6)	$1,4\cdot10^{-2}/3,9\cdot10^{11}$
(6.7)	$3,2\cdot10^{-3}/8,4\cdot10^{10}$
ПАК	$—/7\cdot10^{8}$

При взаимодействии меди(II) с поли-*L*-гистидином при pH 5 образуется плоскоквадратный комплекс с участием трех имидазольных групп гистидина и одного пептидного азота основной цепи. Однако при pH 14 он переходит в другой комплекс с искаженной плоскоквадратной структурой, в образовании которого принимают участие четыре соседних пептидных азота и одна имидазольная группа в апикальном положении (рис. 6.11) [825].

В системе медь(II) — гидробромид поли-*L*-лизина методом ЭПР зарегистрировано семь типов комплексов (при pH 1—2, 2—3, 3—5, 5—6, 6—8, 8—9 и 9—13), отличающихся числом связанных молекул H_2O и координированных атомов азота, а также степенью их протонирования (рис. 6.12) [839].

Поли-*L*-диаминомасляная кислота может координировать медь(II) за счет пептидного азота даже при pH 8 в отличие от поли-*L*-лизина [828]. Это объясняется образованием стабильного 6-членного хелатного цикла по сравнению с менее устойчивым 7-членным циклом в случае поли-*L*-лизина.

Рассмотренный механизм связывания, вероятно, имеет место и при взаимодействии ионов железа(III), никеля(II),

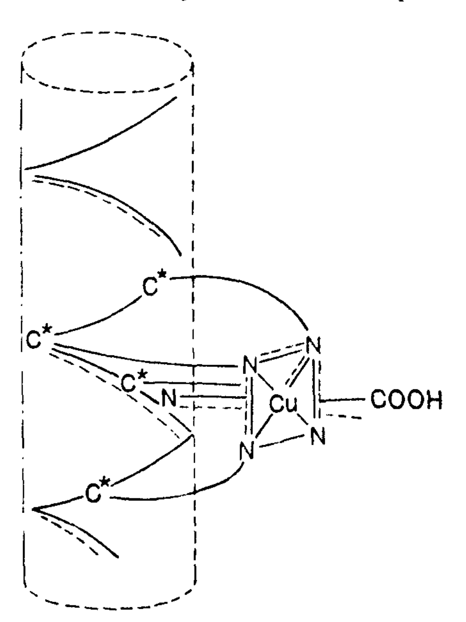


Рис. 6.11. Структура комплекса меди (II) с поли-*L*-гистидином

кобальта(II), меди(II) и цинка(II) с поли-α-ацетилдегидроаланином: установлено образование двух типов соединений, в которых ион металла связан только с карбоксильной группой или с карбоксильной и аминогруппами [737].

При изучении бисхелатов металлов с полиаминокислотами важным является вопрос: являются ли они внутри- или межмолекулярными хелатами? Как свидетельствуют данные вискозиметрических исследований [839а], такие комплексы образуются с участием двух хелатирующих фрагментов одной полимерной цепи.

На основании смещения линий в ЯМР ^{13}C спектре атомов углерода C_γ, C_β боковой цепи и C' основной цепи поли-*L*-аспарги-

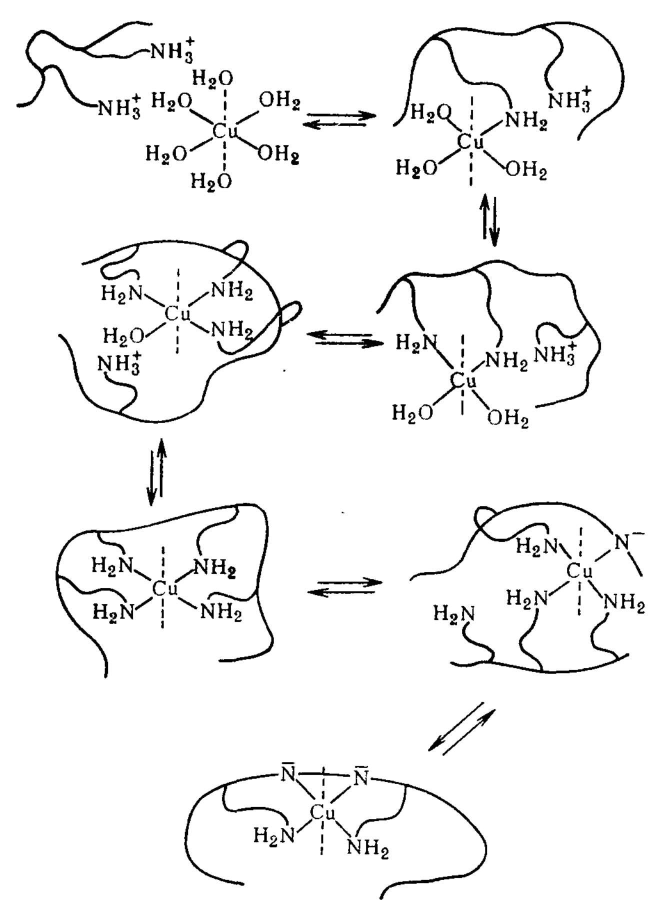


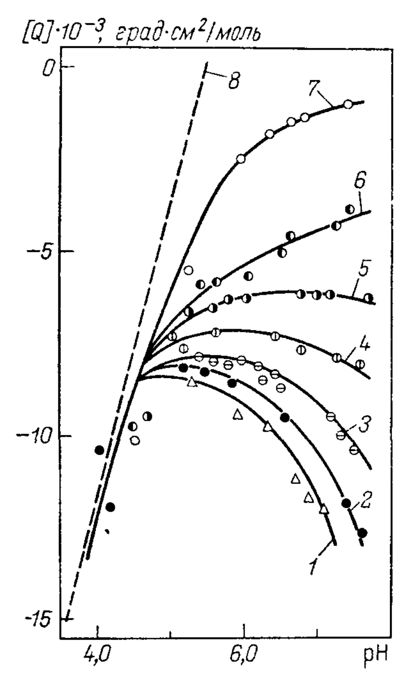
Рис. 6.12. Возможные структуры комплекса меди с поли-*L*-лизином

новой кислоты при добавлении ионов марганца(II) были рассчитаны расстояния $M—C_\gamma$, $M—C_\beta$ и $M—C'$, равные 2,4; 3,2 и 3,6 Å соответственно [840].

Константы образования комплексов металлов с полиаминокислотами зависят от многих факторов, из которых наибольшее влияние оказывает природа металла. В частности, значения *K* для комплексов двухвалетных металлов с поли-*L*-лизином уменьшают-

ся в ряду Pd>Cu>Zn>Ni≈Co и значение функции Бьеррума приближается во всех случаях к 4 [841].

Помимо механизма связывания ионов металлов полиаминокислотами важным является вопрос о переходе спираль — клубок в этих системах. Так, в соответствии с данными спектров КД



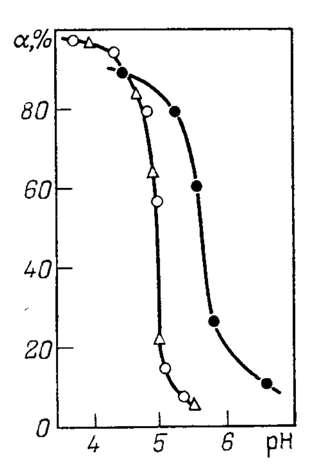


Рис. 6.14. pH-Зависимость содержания α-спирали (α) поли-*L*-глутаминовой кислоты (о) и ее медного комплекса при [L] : $[Cu^{2+}]$ = 10 (•) и 50 (△)

Рис. 6.13. Взаимосвязь между мольной эллиптичностью при 222 нм и значениями pH растворов Cd^{2+} — полиглутаминовая кислота при различных отношениях [L]:$[Cd^{2+}]$: 0,65 *(1)*; 0,98 *(2)*; 1,30 *(3)*; 1,95 *(4)*; 2,60 *(5)*; 3,25 *(6)*; 6,50 *(7)*; без Cd *(8)*

при фиксированном значении [L]:$[Cu^{2+}]$, где L — поли-*L*-глутаминовая кислота, переход спираль — клубок наблюдается при изменении pH раствора (рис. 6.13) [830], причем до $\alpha<0{,}2$, т. е. когда полиаминокислота обладает спиральной структурой, ионы Cu^{2+} почти не связываются полимером. В то же время взаимодействие этих ионов с поли-*L*-лизином приводит к образованию комплексов, содержащих полимер в α-спиральной конформации [842]. Переход спираль — клубок может наблюдаться и при изменении соотношения [L]:$[M^{2+}]$ (рис. 6.14) [843]. Интересно отметить, что поли-*D*-лизин претерпевает конформационный переход при добавлении ионов Cu^{2+}, в то время как другие ионы (Zn^{2+} Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}) не оказывали на его конформацию никакого воздействия [844].

Интересные комплексы образуются при связывании сформированных низкомолекулярных металлохелатов полиаминокислотами. Так, детально были изучены ММХ, образующиеся при взаимодействии *транс*-[Fe (2,2′,2″,2‴-тетрапиридил) $(OH)_2]^+$ с Na-поли-*L*- или *D*-глутаматами [845, 846]. Такие комплексы образу-

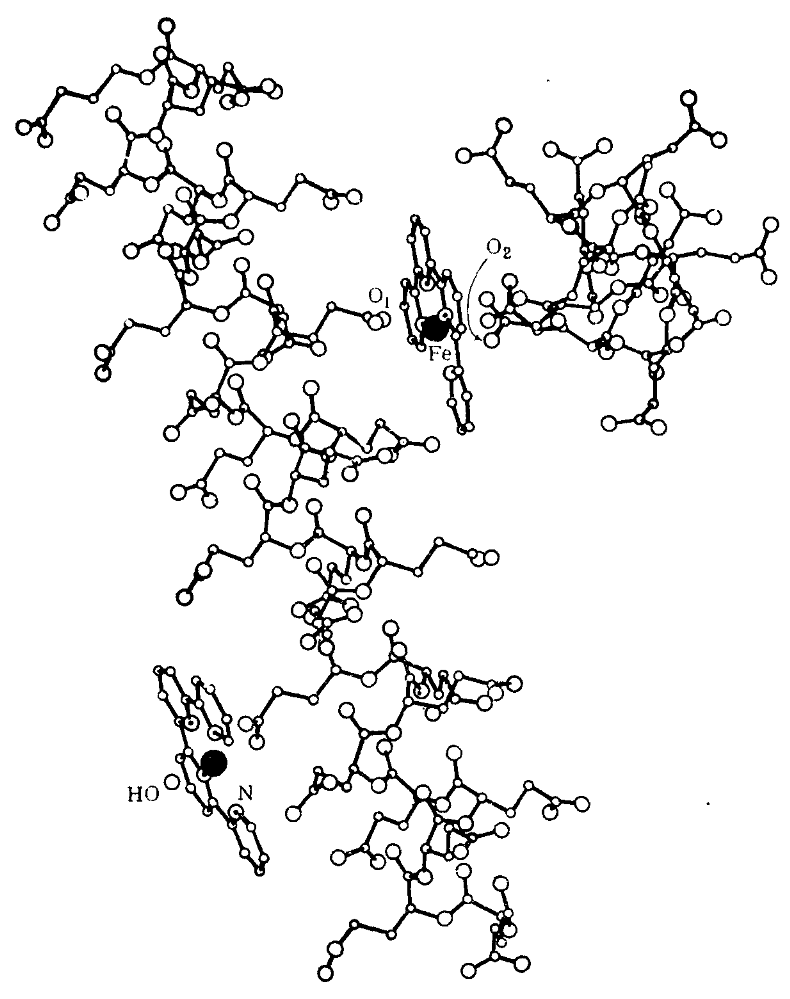


Рис. 6.15. Проекционная картнна комплекса [Fe (2,2′,2″,2‴-тетрапиридил) $(OH)_2]^+$ с поли-*L*-глутаматом

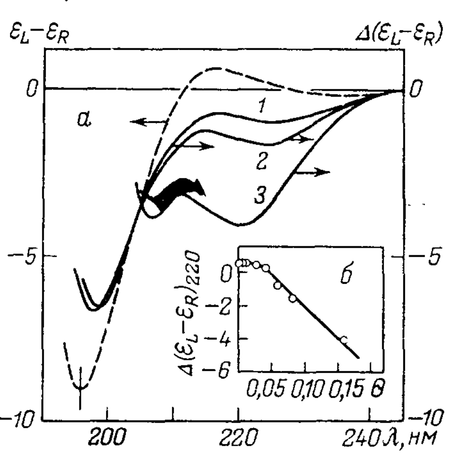


Рис. 6.16. Спектр КД раствора поли-*L*-лизина (пунктирная линия) и дифференциальные КД спектры раствора поли-*L*-лизина, содержащего *цис* $(-)_{589}$ Co (аланинат)$_3$ при $\theta = 0{,}06$ *(1)*, 0,08 *(2)* и 0,16 *(3)* *(а)* и зависимость содержания α-спирали от степени координации *(б)*

ются путем координации атома металла с карбоксильными группами двух α-спиральных сегментов полиаминокислоты (рис. 6.15)

[846]. Добавление же НМХ к раствору полимера может приводить к изменению его конформации, причем содержание α-спирали уменьшается с повышением степени координации (рис. 6.16) [847].

6.2.2. Металлохелаты полипептидов

Многие комплексы металлов с полипептидами (включая металлоферменты) представляют собой своеобразный тип ММХ, в которых полимерная цепь содержит несколько металлохелатных центров. Вначале рассмотрим железосодержащие металлоферменты, которые делятся на два типа: гемовые протеины, содержащие железопорфириновые кольца, и негемовые протеины. Например, миоглобин является полипептидом, состоящим из остатков 153 аминокислот. Вторичная структура этого металлофермента представляет собой α-спираль, причем гидрофильные группы обращены наружу, а гидрофобные — вовнутрь. Миоглобин содержит одну полипептидную цепь и один гем, являющийся активным центром. Гем связан с полипептидом через имидазольную группу гистидина, т. е. ион железа имеет КЧ 5. Помимо связывания полипептидной цепи с металлом обнаружена также связь карбоксильных групп порфирина с основными группами полимера. В отличие от миоглобина гемоглобин содержит четыре полипептидные цепи: две α- и две β-цепи. В каждой из цепей находится по одному атому железа, заключенному в порфириновый цикл, причем координационное окружение ионов металла одинаково в миоглобине и гемоглобине. В молекуле гемоглобина четыре полипептидные цепи в пространстве имеют форму тетраэдра. Кроме того, последовательность аминокислотных остатков в гемоглобине и миоглобине существенно различна. Интересно отметить, что атом железа не входит в порфириновый цикл (6.5), а немного возвышается над ним.

$$\text{NH},\quad \text{N} \rightarrow \text{Fe},\quad 2{,}68\,\text{Å},\quad \text{порфириновый цикл} \qquad (6.5)$$

Много общего с миоглобином имеет пероксидаза, в которой содержится один ион железа, включенный в порфириновый цикл и связанный с полипептидной цепью координационной связью. Однако в этом соединении довольно часто происходит координация еще одного лиганда (например, молекулы воды) в шестом положении. Кроме того, пероксидаза имеет другую последовательность аминокислот в полимерной цепи и значительно отличается от миоглобина по значению редокс-потенциала.

В каталазах ион железа имеет степень окисления 3+ и связь металлопорфирина с полипептидной цепью носит ковалентный ха-

рактер. Так же как и в случае гемоглобина, каждая полипептидная цепь содержит четыре металлопорфириновых фрагмента, причем железо в этом металлоферменте не восстанавливается даже сильными восстановителями.

К гемовым протеинам относятся также цитохромы, число которых превышает 50. В цитохромах металлопорфириновый цикл прикреплен к полимерной цепи ковалентной связью через лиганд. Однако природа лигандов в 5 и 6 положениях координационной сферы иона железа значительно отличается для различных цитохромов. Если в молекуле цитохрома-а эти позиции заняты молекулами воды и имидазола, то в случае цитохромов-b и с — группами, характеризующимися большой силой поля лигандов, вследствие чего ион железа становится низкоспиновым. Такое различие в строении активных центров цитохромов обусловливает выполнение ими различных функций в организме. Немаловажную роль в молекулах цитохромов играет и гидрофобное окружение железопорфиринового цикла полимерной цепью.

Следует отметить, что строение металлосодержащего центра в гемовых протеинах сходно с рассмотренными выше (см. гл. 3) ММХ, полученными закреплением гема на полимерах.

Из негемовых протеинов наиболее детально изучен гемэритрин, состоящий из 8 одинаковых субъединиц, каждая из которых содержит по 113 аминокислотных остатков и по два атома железа [847а]. В качестве центров координации железа выступают четыре гистидиновых остатка, однако пятый центр координации железа до сих пор окончательно не выяснен. Два атома железа, расположенные на одной полимерной цепи, находятся на близком расстоянии друг от друга, поэтому этот металлофермент можно рассматривать как своеобразный биядерный ММХ.

К биядерным ММХ следует отнести и гемоцианин — металлофермент, содержащий медьпорфириновые фрагменты [848]. Этот металлопротеин содержит два близко расположенных иона меди в одновалентном состоянии, вследствие чего он является бесцветным. Константы устойчивости гемоцианина оцениваются как 10^{19}, а наиболее вероятными центрами координации являются имидазольные остатки гистидина, причем конформация полипептида стабилизирует центры связывания меди.

Очень часто длинная полипептидная цепь создает искаженную координационную структуру, которая ответственна за специфические характеристики фермента. Медные «голубые» белки являются типичными металлоферментами этого типа [849].

Известно, что медные «голубые» белки показывают значительные отличия от других медьсодержащих ферментов: поглощение около 600 нм с аномально высоким коэффициентом мольной экстинкции ($\varepsilon = 1000-5000$); очень маленькое расщепление сверхтонкой структуры ($A_{\|} = 30-100$ Гс) в их ЭПР спектрах; относительно высокий редокс-потенциал ($E_0 = 0{,}2-0{,}8$ В). Это аномальное поведение основано на специфическом координационном окружении иона меди. Как показали результаты рентгеноструктур-

ного исследования пластоцианина [850], являющегося разновидностью медных «голубых» белков, координационными группами вокруг иона меди являются два гистидиновых, цистеиновый и метиониновый фрагменты. Важно, что хотя координационная способность тиоэфирной группы обычно очень слабая, атом S метионина образует стабильную координационную связь в медных «голубых» белках. Это объясняется специфической конфигурацией полипептида, который локализует атом метионина на наиболее предпочтительной позиции для координации с ионом меди. Координационная геометрия центрального иона меди является не плоскоквадратной, а искаженно-тетраэдрической, обусловленной стерическими препятствиями полипептидной цепи. Координационные структуры его окисленного и восстановленного состояний очень близки благодаря жесткой стереоструктуре вокруг иона меди, причем сам ион металла окружен гидрофобными группами. Такая искаженная структура и гидрофобное окружение, создаваемое полипептидной цепью, в значительной степени объясняют аномальные характеристики медных «голубых» белков.

Возможность одновременного связывания двух и более металлов является одной из важнейших особенностей биополимерных лигандов. Так, в супероксиддисмутазе находятся два иона меди (II) и цинка (II), удаленные друг от друга на расстоянии 6 Å [851]. Причем ион меди (II), координированный четырьмя гистидиновыми остатками, имеет искаженную плоскоквадратную структуру и играет основную роль в каталитической активности.

Термолизин, который является нейтральной протеазой, содержит один ион цинка и четыре иона кальция на молекулу. Две имидазольные группы гистидина и одна карбоксильная группа глутаминовой кислоты координированы с ионом цинка, чья координационная структура является искаженно-тетраэдрической [852]. Предполагается, что ионы кальция играют важную роль в поддержании стереоструктуры молекулы фермента.

Из цинксодержащих металлоферментов отметим карбоксипептидазу А, в которой ион металла координирован двумя имидазольными группами гистидина и одной карбоксильной группой глутаминовой кислоты, а четвертое положение занято молекулой воды [853]. В карбоангидразе три имидазольные группы гистидина координированы с ионом цинка, а молекула воды или группа OH занимают четвертое координационное место. В этих цинксодержащих ферментах, как и в случае медных «голубых» белков, координационная структура искажена благодаря большой молекуле полипептида, способствующей высокой активности центрального иона цинка. Интересно отметить, что для каждого металлофермента характерна своя вторичная структура [854]:

α-Спираль	β-Структура	Смешанная
Гемоглобин	Медные голубые белки	Киназы
Гемэритрин	Ферредоксин	
Гемоцианин	Супероксиддисмутаза	
	Zn-ферменты	

Ниже будут рассмотрены металлохелаты, образующиеся при взаимодействии ионов металлов с белками in vitro. Характерной особенностью белков является полифункциональность, поскольку в цепях присутствует набор функциональных групп с различной степенью сродства к тем или иным ионам металлов. Основными центрами координации белков являются NH- и C=O-группы основной цепи, а также функциональные группы боковых цепей, которые могут содержать фрагменты цистеина, метионина, серина, треонина и т. д. Кроме того, из-за влияния конформации полипептидной цепи потенциальный центр координации может блокироваться, в результате чего удаленная боковая цепь может оказаться в подходящем месте для образования металлохелатного цикла [855]. Наличием нескольких независимых центров координации объясняется и отклонение от прямолинейности графика зависимости Скэтчарда, по которому наиболее часто рассчитывают константы связывания (или ассоциации) ионов металлов с белками:

$$\nu/C = K\,(N-\nu),$$

где ν — число катионов, связанных с одной биомолекулой; C — концентрация иона металла; N — число центров связывания.

С учетом двух различных центров координации уравнение Скэтчарда принимает следующий вид:

$$\nu/C = N_1K_1\,/\,(1+K_1C) + N_2K_2\,/\,(1+K_2C),$$

где $N_1 + N_2 = N$.

Так, взаимодействие ионов Mn^{2+} и Co^{2+} с альбумином плазмы включает два центра координации [856]; аналогичным образом протекает и комплексообразование Mn^{2+} со скелетным или сердечным миозином [857]. В молекуле бычьего протромбина обнаружено [858] 6 сильных центров координации ($\lg K_{ac}=3{,}5$) и 4—5 слабых центров ($\lg K_{ac}=2{,}7$). Определение констант ассоциации ионов щелочноземельных металлов с карбоксильным и имидазольным центрами яичного альбумина свидетельствует о том, что связывание с имидазольным центром проходит более эффективно [859].

Однако в большинстве случаев различные центры координации белков не являются независимыми: в системах металл — белок довольно четко прослеживается кооперативный эффект. В частности, 12 связывающих ионы Ca^{2+} центров человеческого протромбина были разделены на два типа: 5 сильных ($\lg K_{ac}=3{,}9$) и 7 слабых центров ($\lg K_{ac}=2{,}9$), причем в случае сильных центров наблюдался кооперативный эффект [860]. Кооперативный эффект наблюдался для сильных центров и в случае связывания ионов Mn^{2+} бычьим протромбином [861]. В то же время при взаимодействии ионов Ca^{2+} с фибриногеном кооперативный эффект для трех сильных и нескольких слабых центров координации не наблю-

дался [862]. Комплексообразование меди (II) с бычьей супероксиддисмутазой вообще сопровождается отрицательным кооперативным эффектом, в частности специфическая активность полипептида, содержащего только один ион меди, вдвое выше, чем активность полимера с двумя ионами меди [863]. Для системы медь (II) — бычий сывороточный альбумин среднее значение константы кооперативного взаимодействия согласно расчетам составило $0{,}034+0{,}123\ (i-1)$ кДж/моль, где i — число присоединенных ионов металла [864].

Взаимодействие белков с ионами металлов часто сопровождается значительными конформационными превращениями пептидной цепи биополимеров. Например, комплексообразование ионов Ca^{2+} с фосфодиэстеразой приводит к увеличению содержания спиральной формы на 5—8% с одновременным уменьшением содержания клубка [865]. Изменяет конформацию молекул рибонуклеазы их взаимодействие с ионами Pt^{2+} и UO_2^{2+}, причем наибольший эффект наблюдается в первом случае [866]. К увеличению объема макромолекулы приводит реакция ионов двухвалентных металлов с одноцепочечными глобулярными белками (альбумин плазмы, яичный альбумин и т. д.) [867]. В данном случае ионы металлов по их действию располагаются в следующий ряд: $Mg<Sr<Ca<Co<Ni<Cd<Zn<Cu<Pb$. В то же время в системе Zn^{2+} — белки сои каких-либо конформационных изменений не происходит [868]. Взаимодействие ионов Co^{2+} с щелочной фосфатазой приводит к структурным изменениям биомолекулы на локальном уровне вблизи центров координации металла [869]. Следует отметить одно из важнейших свойств биополимеров — обратимость конформации полимерной цепи после удаления ионов металлов. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

Немаловажную роль в процессах комплексообразования в системах ион металла — белок играет pH среды, что является следствием гидрофобных взаимодействий вблизи центров координации. Например, 1,2 атома ванадия на макромолекулу трансферина человеческой плазмы связывается при pH 6, в то время как при pH 7,5—9 это число возрастает до двух [870].

Менее изученными являются вопросы стереохимии хелатных узлов в комплексах металлов с белками. Важно подчеркнуть возможность образования широкого круга координационных чисел и геометрий, причем структура координационного узла во многом определяется полипептидом. В частности, стереохимия комплекса меди (II) с карбоксипептидазой является искаженно-тетраэдрической [871].

6.4. МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Как уже указывалось (см. разд. 2.3), ионы металлов играют важную роль во всех функциональных процессах с участием нуклеиновых кислот. Это способствовало развитию исследований

в области комплексов металлов с нуклеиновыми кислотами [45, 872—874]. Возможными центрами координации металлов являются атомы N(1), N(7) аденина, N(3), N(7) гуанина, N(1) цитозина, $-NH_2$ в боковых цепях O(4), N(1) тимина и урацила, фосфатные группы главной цепи и гидроксильные группы рибозы (в РНК и полирибонуклеотидах).

Хелатные циклы могут образовываться следующим образом:

внутри нуклеотида

N(7)—M—O—C(9) N(7)—M—O⁻(1′)

между нуклеотидами

O⁻(1′)—M—O⁻(1″) N(7)—M—N(3)

между цепями

N(1)—M—N(II) N(1)—M—O(II)

Наиболее подробно исследовано взаимодействие ДНК с ионами меди (II) [875—877]. Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о преимущественном присоединении ионов металла к областям, богатым парами гуанин — цитозин (ГЦ) [878], спектры поглощения в видимой области указывают на предпочтительность связывания с гуанином [879]. Согласно данным ЭПР в широком интервале мольных отношений (*r*) фосфат ДНК: ион меди (II) образуются два типа комплексов:

(6.6) (6.7)

В комплексе (6.6) ион меди химически связан фосфатными группами различных спиралей. В комплексе (6.7) ион меди проникает во внутреннюю область двойной спирали с образованием хелатной связи $N \rightarrow Cu^{2+}$ — фосфат. В комплексе меди (II) с денатурированной ДНК (дДНК) донорный атом азота может принадлежать гуанину, аденину — N(7) или цитозину — N(3). В комплексе меди (II) с нативной ДНК (нДНК) наиболее вероятна координация иона меди с атомом азота N(7) гуанина, который наиболее близко подходит к внешней сфере биополимера.

Константа устойчивости комплекса меди (II) с ДНК имеет порядок 10^4 [880] и она попадает между значениями констант устойчивости комплексов медь (II) — аденозинмонофосфат и медь (II) — монофосфат [881]. Поэтому было высказано предположение, что кооперативный эффект при связывании Cu^{2+} с полимером должен повышать устойчивость этого комплекса по сравнению с устойчивостью комплекса с нуклеозидмонофосфатом. Изучение хелатирования меди (II) с нДНК и дДНК [882] указывает на более прочное связывание меди дДНК, что отражает дополнительную возможность иммобилизации металлов основаниями ДНК в денатурированной форме.

ТАБЛИЦА 6.2. *Параметры спин-гамильтониана спектров ЭПР* Cu^{2+} *в системах* Cu^{2+} *— ДНК при 77 К**

ДНК	r	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}\cdot 10^4$, см$^{-1}$	$A_{\perp}\cdot 10^4$, см$^{-1}$	α^2	α'
нДНК	0	2,42	2,08	138	17,5	0,85	0,22
	1	2,415	2,08	137	—	—	—
	5	2,410	2,08	137	—	—	—
	10	2,387	2,08	148	20	—	—
	15	2,370	2,07	154	21	0,83	—
	20	2,355	2,07	158	18	0,83	—
дДНК	15	2,347	2,07	158	25,5	0,80	0,27
	20	2,350	2,07	162	24,7	0,82	—

* α^2 — параметр ковалентности; α' — вклад лигандной орбитали f_r в молекулярную орбиталь комплекса

Детальное исследование пространственного строения комплекса меди (II) с ДНК проведено в работе [883] методом ЭПР спектроскопии. Сравнение параметров спин-гамильтониана спектров ЭПР (табл. 6.2) с величинами для квадратной структуры с донорными атомами кислорода и азота [$g_{\parallel}=2,17-2,20$, $A_{\parallel}=(180\div220)\cdot10^{-4}$ см$^{-1}$] и тетрагональной пирамиды [$g_{\parallel}=2,10-2,25$, $A_{\parallel}=(140\div160)\cdot10^{-4}$ см$^{-1}$] показывает, что ионы меди (II) в комплексе с ДНК находятся в центре вытянутого октаэдра.

При взаимодействии меди (II) с ДНК конформация биополимера претерпевает структурный переход *B*-формы в *C*-форму, характеризующуюся уменьшением шага спирали с большей степенью скручивания цепи [884]. Этому переходу, вероятно, способствует образование хелатной связи типа N (7) — Cu^{2+} — фосфат ДНК. Вычисленный параметр α^2 (см. табл. 6.2) указывает на преимущественно ионный характер взаимодействия иона меди (II) в комплексе с ДНК. На основании данных ЯМР был сделан вывод о связывании ионов металлов с фосфатными группами при взаимодействии Mn^{2+} и Co^{2+} с РНК [885], Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Fe^{2+} с ДНК [886], в то время как Fe^{3+}, по-видимому, связывается с основаниями. Структура комплексов металлов с РНК была также изучена методом рентгеноструктурного анализа. Ионы серебра (I), подобно меди (II), предпочитают связывание на ДНК области ГЦ [887], тогда как Hg^{2+} селективно связывается в областях аденин — тимин [888], по-видимому, вследствие ее повышенного сродства к тимину [889]. Очевидно, что ионы многих металлов координируются как с фосфатными группами, так и с основаниями полинуклеотидов аналогично их реакции с мономерными нуклеотидами. В качестве примера можно привести данные по связыванию Mn^{2+} с ДНК, которое происходит у двух типов центров координации [890]. При этом большое значение придается кооперативным эффектам при комплексообразовании с нуклеиновыми кислотами. Этими эффектами обусловлено [891] значительное (на десять порядков) повышение сродства ионов

ртути к ДНК тимуса теленка по сравнению с мономерными аналогами. Следует также отметить сильную pH-зависимость взаимодействия нуклеиновых кислот с ионами металлов. Для разных металлов были получены разные значения pH при максимальном связывании металла [892].

Уже отмечалось, что взаимодействие биополимеров с ионами металлов сопровождается значительными конформационными превращениями, причем обратимость конформации цепи после

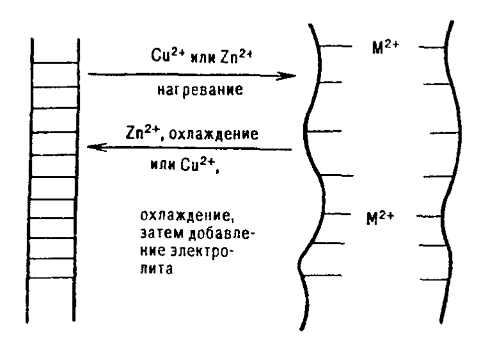


Рис. 6.17. Схематическое изображение обратимого раскручивания и скручивания молекул ДНК в присутствии ионов металлов

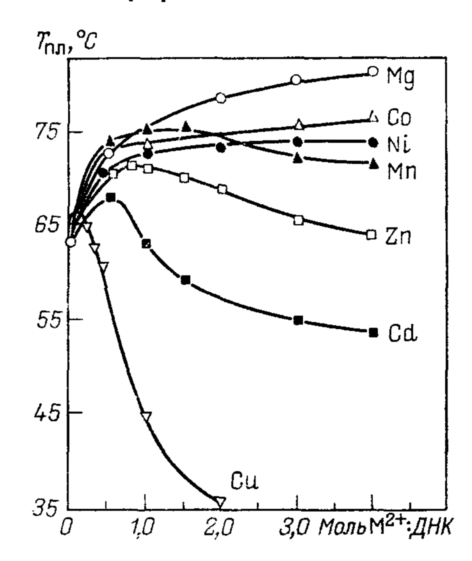


Рис. 6.18. Зависимость $T_{пл}$ растворов ДНК от концентрации иона двухвалентного металла

удаления ионов — одно из важнейших свойств таких макролигандов. Двойная спираль ДНК раскручивается, например, в присутствии как меди (II), так и цинка (II) и оба металла образуют, по-видимому, поперечные связи между основаниями одиночных цепей, поскольку в обоих случаях двойную спираль можно регенерировать (рис. 6.17). В случае Zn^{2+} для регенерации необходимо только охлаждение, а в случае Cu^{2+} охлаждения недостаточно, следует также повысить концентрацию электролита. Это различие можно понять с точки зрения большего сродства Cu^{2+} к основаниям, чем Zn^{2+}. Этим же можно объяснить различное влияние переходных и непереходных металлов на температуру плавления ДНК, т. е. температуру, при которой ДНК раскручивается на отдельные цепи (рис. 6.18).

Глава 7

МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И СМЕШАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Ниже рассмотрены металлохелаты, закрепленные на поверхности неорганических и смешанных носителей. При этом основное внимание уделено обсуждению особенностей свойств и строения ММХ этого типа по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Последовательность изложения соответствует принятой классификации ММХ (см. разд. 4.1).

Исследованию процессов хелатообразования ионов переходных металлов с полиаминными лигандами (en, dien, trien, ПЭИ и т. д.), закрепленными на поверхности кремнезема, посвящен ряд работ [516—519, 533, 534]. Большинство авторов отмечает сходство в свойствах и строении этих комплексов и их низкомолекулярных аналогов. Важное значение при этом имеет природа аниона в соединении переходного металла. Так, при закреплении хлорида меди (II) образуются обменносвязанные полиядерные комплексы, а при закреплении перхлората меди — моноядерные из-за громоздкости аниона [516]. Способность хелатирующих лигандов связывать ионы металлов, так же как и в случае НМХ, в значительной степени зависит от длины полиаминного лиганда и pH раствора. В частности, при pH 9 (аммиачный буфер) наиболее высокая скорость хелатирования ионов меди (II) относится к самой короткой группе (этилендиамин). Наоборот, при pH 5 (ацетатный буфер) скорость реакции увеличивается с ростом длины цепи, достигая максимума для привитого ПЭИ [530].

В то же время для одного и того же хелатирующего фрагмента существует определенное значение pH, при котором наблюдается максимальная скорость связывания металла. Например, для этилендиаминового лиганда значения pH, соответствующие 50%-му связыванию ионов металла, составляют 4,6 (Cu^{2+}), 5,8 (Zn^{2+}), 6,4 (Ni^{2+}), 6,8 (Pb^{2+}), 7,7 (Co^{2+}), 9,4 (Mn^{2+}), 4,0 (Fe^{3+}), 1,6 (Hg^{2+}), 7,0 (Eu^{3+}), 7,1 (Cr^{3+}), 7,0 (Cd^{2+}), 6,1 (Ag^{+}) [512].

Сравнение фотоакустического спектра ММХ, полученного взаимодействием ионов меди (II) с этилендиамином, закреплен-

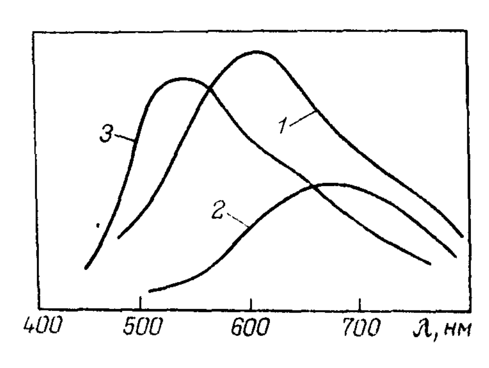


Рис. 7.1. Фотоакустический спектр комплекса меди (II) с en, закрепленным на кремнеземе *(1)*, и спектры поглощения комплексов $Cu(en)^{2+}$ *(2)* и $Cu(en)_2^{2+}$ *(3)*

ным на кремнеземе, со спектрами низкомолекулярных комплексов $Cu(en)^{2+}$ и $Cu(en)_2^{2+}$ (рис. 7.1) указывает на наличие смеси комплексов различного состава на поверхности носителя [539]. Причем при низких концентрациях иона металла образуется только комплекс состава 1:2, который не переходит в комплекс состава 1:1 при повышении концентрации иона металла. По-видимому, в образовании комплексов состава 1:1 принимают участие только те хелатирующие фрагменты, которые по стерическим условиям не могут образовывать комплексы состава 1:2.

Образование комплексов 1:2 типа (7.1) установлено и при изучении взаимодействия $[RhCl_2Py_4]Cl \cdot 3H_2O$ с этилендиаминовыми и пропилендиаминовыми фрагментами, закрепленными на поверхности кремнезема [891].

(7.1)

Следует отметить, что хелатирующая способность закрепленных лигандов зависит от длины соединительного мостика с поверхностью неорганического носителя. При увеличении длины гибкой углеводородной цепи хелатирующие фрагменты могут находиться на значительном удалении от поверхности и поэтому их комплексообразующая способность будет приближаться к комплексообразующей способности растворимых аналогов. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты исследований комплексов меди (II) и кобальта (II) с γ-[2(8)-метилхинолин]аминопропилаэросилом (7.2) и (7.3) соответственно [521]. Кроме того, полученные данные (табл. 7.1) указывают на бо́льшую устойчивость пятичленных хелатных циклов по сравнению с шестичленными. В данном случае также наблюдалось образование комплек-

ТАБЛИЦА 7.1. *Значения* lg *K комплексов меди* (II) *и кобальта* (II) *с γ-[2(8)-метилхинолин]аминопропилаэросилом*

Растворитель	Медь (II)		Кобальт (II)	
	(7.2)	(7.3)	(7.2)	(7.3)
Ацетон	9,39	8,80	8,47	8,39
Ацетонитрил	8,47	7,12	8,46	7,12
Пропандиол-1,2-карбонат	7,55	6,86	6,79	6,37
ДМФА	6,29	5,78	6,56	4,75
Метанол	7,55	6,86	5,03	—
ДМСО	5,56	4,83	4,56	3,29
Вода	5,24	4,56	—	—

сов 1:2 в широком интервале концентраций ионов металлов

(7.2) (7.3)

Металлохелаты молекулярного типа (7.4) и (7.5) были получены также обработкой закрепленных на силикагеле полисилаза-

(7.4) (7.5)

нов и полиалюмозанов хлоридами палладия (II) и платины (IV) [552, 553]. Как свидетельствуют данные РФЭС (табл. 7.2), при комплексообразовании энергии связей Cl_{2p}, O_{1s}, Si_{2p} и Al_{2p} практически не изменяются, в то время как различие в энергиях

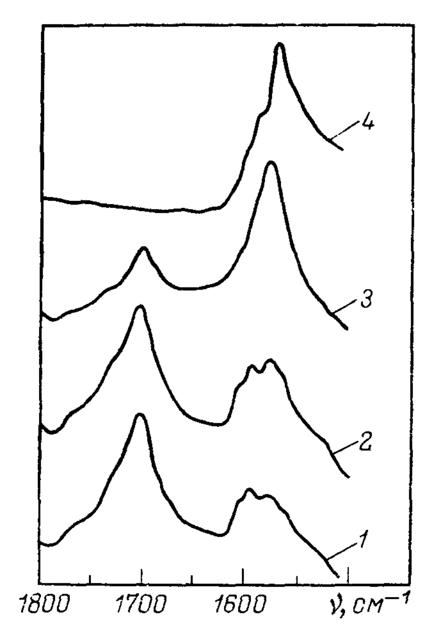
ТАБЛИЦА 7.2. *Данные РФЭС комплексов (7.4) и (7.5)*

Пики	(7.4)			(7.5)		
	исходный лиганд	соединение металла	комплекс	исходный лиганд	соединение металла	комплекс
N_{1s}	400,4	—	401,9	400,8	—	402,2
Si_{2p}	104,4	—	104,3	103,4	—	103,3
O_{1s}	533,6	—	533,4	533,3	—	533,2
Cl_{2p}	—	199,4	199,2	—	199,2	199,4
$Pt_{4f\,7/4}$	—	75,5	72,4	—	—	—
Al_{2p}	—	—	—	74,8	—	74,9
$Pd_{3d\,5/2}$	—	—	—	—	338,4	335,8

связи N_{1s} между исходным лигандом и комплексом составляет 1,5 и 1,4 эВ для комплексов (7.4) и (7.5) соответственно. Кроме того, изменяются и энергии связей ионов металлов при переходе от соединения металла к ММХ, что указывает на различное окружение металлов в этих соединениях. На основании полученных данных был сделан вывод о строении комплексов (7.4) и (7.5).

Комплексы молекулярного типа образуются и при взаимодействии MX_n с полифосфазенами [554—563]. Сравнение спектров этих ММХ со спектрами низкомолекулярных аналогов, например комплекса $PtCl_2$ с тетрамером фосфазена (7.6), для которого выполнено рентгеноструктурное исследование, свидетельствует о координации металла атомами азота основной цепи (7.7).

(7.6) (7.7)



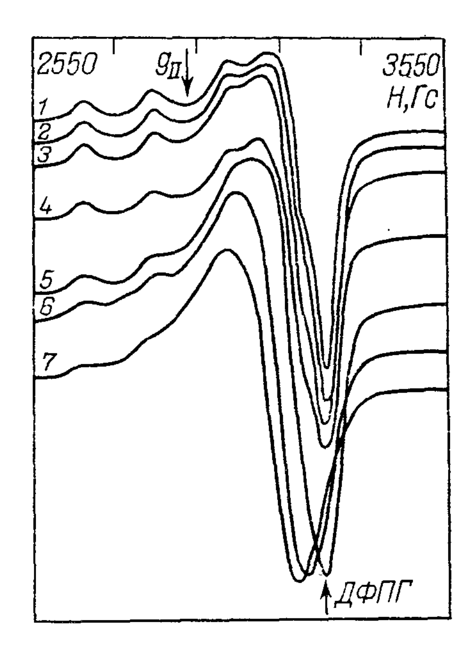


Рис. 7.2. ИК спектры кремнезема, содержащего асас-группы *(1)* и его комплекса с Cu^{2+} при pH 2,0 *(2)*; 2,5 *(3)* и 6,0 *(4)*

Рис. 7.3. Спектры ЭПР комплексов меди (II) с салицилальдиминопропилаэросилом при отношении $[L]:[Cu^{2+}]=20$ *(1)*; 15 *(2)*; 10 *(3)*; 8 *(4)*; 6*(5)*; 4,4 *(6)* и 3,6 *(7)*

Наиболее обширные исследования проведены с внутрикомплексными соединениями переходных металлов, закрепленными на поверхности кремнезема, в частности с ацетилацетонатами металлов [522, 523, 529, 532]. Как и в случае комплексов на основе синтетических полимеров (см. разд. 5.2), это объясняется изученностью низкомолекулярных моделей и наличием методов фиксации β-дикетонов на поверхности кремнезема. Способ координации металла закрепленным β-дикетоном в значительной степени определяется pH раствора. Например, в щелочных растворах лиганд хелатирует металл в енольной форме, а в кислых — в кето-форме (рис. 7.2) [532], причем на устойчивость комплексов существенное влияние оказывает природа заместителей в хелатирующем фрагменте [542—544].

На основании сравнения электронных спектров комплекса бис(N-пропилсалицилальдиминато)меди(II), закрепленного на поверхности кремнезема, и его низкомолекулярных аналогов, имеющих плоскоквадратную и тетраэдрическую конфигурацию, сделан вывод о тетраэдрическом искажении хелатного узла этого ММХ [892]. Об этом же свидетельствуют и данные спектров ЭПР (рис. 7.3) [893], однако с их помощью нельзя разделить *цис-* и *транс*-изомеры. В то же время моделирование закрепленного комплекса по методу Стюарта — Бриглеба свидетельствует о *транс*-структуре этого соединения. Аналогичное искажение хелатного узла обнаружено и в комплексе меди (II) с N-триметилен-

салицилальдимином, закрепленном на поверхности кремнезема [894]. В данном случае искажение связано с жесткой связью углеводородного заместителя с поверхностью неорганического носителя. Интересно отметить, что бисхелатные комплексы образуются при соотношении $[Cu^{2+}] : [L] < 1 : 8$, а при увеличении этого соотношения помимо хелатных образуются еще и комплексы ионов металла с аминогруппами аминопропильного фрагмента.

Состав металлохелатов внутрикомплексного типа может меняться в зависимости от таких параметров, как природа растворителя, pH раствора, природа аниона исходной соли металла и т. д. Так, при взаимодействии хелатирующего лиганда енаминокетонного типа с $Cu(CH_3COO)_2$ в ацетонитриле образуются комплексы состава 1:2 (металл : лиганд), а в ацетоне — 1 : 1 [895]. При этом зачастую составы комплексов на поверхности и в растворе не совпадают, как это имело место в случае 8-гидроксихинолиновых комплексов: на поверхности образуются комплексы состава 1:1 (кстати, обладающие каталитической активностью в реакции окисления гидразина кислородом), а в растворе — 1:1 (которые не обладают каталитической активностью) [524].

Закрепление хелатирующих лигандов на поверхности кремнезема не приводит в большинстве случаев к значительному изменению их комплексообразующих свойств (табл. 7.3) [896], причем наблюдается сильная зависимость констант устойчивости от ионной силы раствора.

Эффективным способом получения хелатных комплексов на поверхности неорганических носителей является взаимодействие сформированных низкомолекулярных металлохелатов с монофункциональными поверхностными лигандами. Так, например, был связан дисалицилаль-*о*-фенилендиаминовый комплекс Co^{2+} с пиридиновыми фрагментами на поверхности кремнезема [897]. При этом в зависимости от концентрации монофункционального лиганда (Py) на поверхности образуются моно- или дипиридиновые комплексы. Аналогичным образом был закреплен и хелат N,N′-дисалицилиден-4-карбокси-1,2-фенилендииминатокобальта (II) [897а]. В то же время связывание β-кетоаминных комплексов никеля с поверхностью кремнезема, модифицированно-

ТАБЛИЦА 7.3. *Константы устойчивости комплексов меди, европия и лантана с иминодиуксусной кислотой, закрепленной на кремнеземе**

Cu^{2+}				Eu^{3+}				La^{3+}			
$\mu=1$		$\mu=0$		$\mu=1$		$\mu=0$		$\mu=1$		$\mu=0$	
pH	lg *K*	pH	lg *K*	pH	lg *K*	pH	lg *K*	pH	lg *K*	pH	lg *K*
1,6	10,7	2,2	11,3	5,4	7,3	2,2	10,1	6,4	5,9	3,5	10,1
2,2	10,7	2,6	11,4	5,6	7,3	2,6	10,2	6,8	5,8	3,8	10,1
2,6	10,7	3,0	11,8	6,0	7,2	3,0	10,3	7,2	5,9	4,0	10,2
3,0	10,4	3,9	11,9	6,4	7,3	3,4	10,3	7,6	5,8	4,6	10,2

* Константы устойчивости этих ионов с иминодиуксусной кислотой равны 10,55; 5,9 и 7,26 соответственно.

со соединениями бора, протекает путем взаимодействия неподеленной электронной пары азота хелатирующего лиганда с атомами бора на поверхности носителя [898].

Изучение взаимодействия ионов переходных металлов с закрепленным на поверхности кремнезема макроциклом (7.8) показало [550], что они образуют комплексы состава 1:1, причем прочность

(7.8)

связывания металлов соответствует ряду Ирвинга — Уильямса: Co<Ni<Cu<Zn (табл. 7.4). Следует отметить, что цинк связывается в большей степени, чем кадмий, хотя значения lg *K* свидетельствуют об обратном (см. табл. 7.4). Это объясняется тем, что кадмий входит в полость макроцикла, а цинк образует координационные связи только с атомами азота. При сорбции этих ионов отмечено интересное явление, заключающееся в следующем. Когда ионы Zn^{2+} или Cd^{2+} добавляют к суспензии носителя в воде, происходит быстрое выпадение осадка, т. е. ионы металлов

ТАБЛИЦА 7.4. *Предельная адсорбция и константы устойчивости комплексов ионов двухвалентных металлов с закрепленным макроциклом (7.8)*

Ион металла	Предельная адсорбция, ммоль/г	lg *K*	Ион металла	Предельная адсорбция, ммоль/г	lg *K*
Co^{2+}	0,090	7,55	Zn^{2+}	0,160	7,50
Ni^{2+}	0,110	9,96	Cd^{2+}	0,092	8,70
Cu^{2+}	0,290	14,41			

выступают в качестве флокулянтов по отношению к суспензии.

Ряд методов предложен для закрепления на аэросиле тетраазамакроциклических соединений и их металлокомплексов (схема 7.I) [898a]. В масс-спектрах полевой десорбции таких ММХ наблюдаются пики ионов, отвечающих различным вариантам отрыва (пунктир) закрепленных комплексов от поверхности носителя (Мц — макроцикл):

NH —[Мц]— NH

Практически не изменяются комплексообразующие свойства краун-эфиров и криптандов при их закреплении на неорганических носителях [528, 530, 531, 547]. На это, в частности, указывают близкие значения констант устойчивости комплексов металлов с 15-крауном-5 (7.9), 18-крауном-6 (7.10) и диаза-крауном (7.11), закрепленными на поверхности силикагеля, и низкомоле-

Схема 7.I

R NH(CH$_2$)$_3$ Si(OC$_2$H$_5$)$_3$

X Ni Y^{2+} + OH →

(CH$_2$)$_3$NH$_2$ →

NH(CH$_2$)$_3$

$\overset{+}{N}H_2(CH_2)_3$

3 Cl$^-$

M Y^{2+}

кулярных аналогов (табл. 7.5) [528].

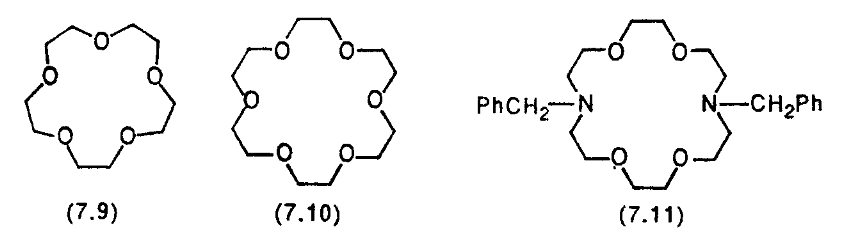


ТАБЛИЦА 7.5. *Значения* lg *K комплексов металлов с макроциклами (7.9)—(7.11)**

Ион металла	lg *K*		
	(7.9)	(7.10)	(7.11)
Sr^{2+}	—	2,83 (μ=3) (2.72)	2,4 (μ=0,5) (2.57, μ=0,1)
Ba^{2+}	—	3,56 (μ=3) (3.87)	—
Cd^{2+}	—	—	5,0 (μ=0,5) (5,25, μ=0,1)
Tl^{+}	1,38 (μ=3) (1,23)	2,01 (μ=3) (2,2, μ=0,1)	—
Ag^{+}	0,90 (μ=1) (0,94)	1,61 (μ=0,5) (1,50, 1,60)	8,2 (μ=0,5) (7,89, μ=0,1)
K^{+}	—	2,01 (μ=0) 1,79 (μ=1) (2,03)	—

* В скобках приведены значения для низкомолекулярных аналогов.

Металлопорфирины могут быть легко закреплены на кремнеземах с имидазольными или аминопропильными фрагментами путем образования координационной связи металл — азот [899, 899а]. Так же как и в случае синтетических полимеров (см. гл. 3), закрепление приводит к значительному смещению равновесия мономер ⇄ димер в сторону мономерной формы [899]. Носители смешанного типа (например, оксид алюминия, модифицированный полиаминосульфоном-А) были использованы для связывания производных порфирина кобальта (II), причем такие соединения характеризуются высокой термической устойчивостью (до 523 К) [900].

Закрепление гема на полифосфазенах протекает путем кислотно-основного взаимодействия карбоксильных групп металлопорфирина с атомами азота основной цепи (7.12) [901]. Введение имидазольных фрагментов в полифосфазен позволяет связывать гем путем образования координационной связи металл — азот (7.13). И, наконец, наличие свободной аминогруппы в боковой цепи полифосфазена делает возможным закрепление гемина через лиганд (7.14) [901а]. В этом случае приблизительно один геми-

новый фрагмент связан с цепью на каждые 200 повторяющихся звеньев.

~N———N~ ; H ; O ; O=C–[Fe-Пр]–C=O

(7.12)

$NHCH_3$; ~N=P~ ; NH ; $(CH_2)_3$; N ; N ; [Fe-Пр]

(7.13)

$NHCH_3$; ~N=P~ ; $N(CH_3)(CH_2)_3NH$; CO ; [Fe-Пр]

(7.14)

Глава 8

ПРИМЕНЕНИЕ ММХ

Среди областей практического применения ММХ можно условно выделить два принципиальных направления, связанных, с одной стороны, с влиянием металла на эксплуатационные характеристики полимеров и макромолекулярной цепи на свойства металла, а с другой,— с созданием новых полимерных материалов, обладающих резко отличными от исходных реагентов свойствами.

8.1. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ММХ

В последние годы получило развитие новое направление в катализе — химия иммобилизованных металлокомплексов [5, 6]. Они сочетают преимущества как гомогенных (высокая активность и селективность), так и гетерогенных (технологичность) катализаторов. Основной недостаток иммобилизованных катализаторов — сравнительно низкая устойчивость связи металл — полимер во время катализируемой ими реакции. Наиболее простым путем преодоления этого недостатка является хелатирование металлов полимерами. Кроме того, такой подход позволил в ряде случаев получить и высокоселективные катализаторы процессов окисления, гидрирования и т. д.

Ниже будут рассмотрены каталитические свойства ММХ в наиболее распространенных химических реакциях. При этом не ставилась задача дать исчерпывающий анализ возможностей ММХ, основная цель сводилась к определению главных направлений использования ММХ в катализе.

8.1.1. Полимеризация

Вопросам использования ММХ в качестве катализаторов реакций ди-, олиго-, поли-, сополи- и изомеризации ненасыщенных углеводородов посвящено значительное число работ. Прежде всего следует отметить возможность инициирования реакций полимеризации ММХ. Так, сополимер ААм с МБАА и винилпорфириновым комплексом Ni^{2+} использован для создания эффективных окислительно-восстановительных систем (в сочетании с H_2O_2), инициирующих полимеризацию ААм в водных средах [653]. При анализе внутрикомплексных соединений металлов с синтетическими полимерами (см. разд. 5.2.1) отмечалась возможность инициирования процесса прививочной полимеризации бутадиена с помощью ММХ.

По сравнению с гомогенной системой полимерные металлокомплексы (8.1) — (8.4) характеризуются более высокой и стабильной каталитической активностью в реакции полимеризации этилена (рис. 8.1) [13], причем кинетика реакции в значительной степени определяется природой функциональных групп полимерного лиганда.

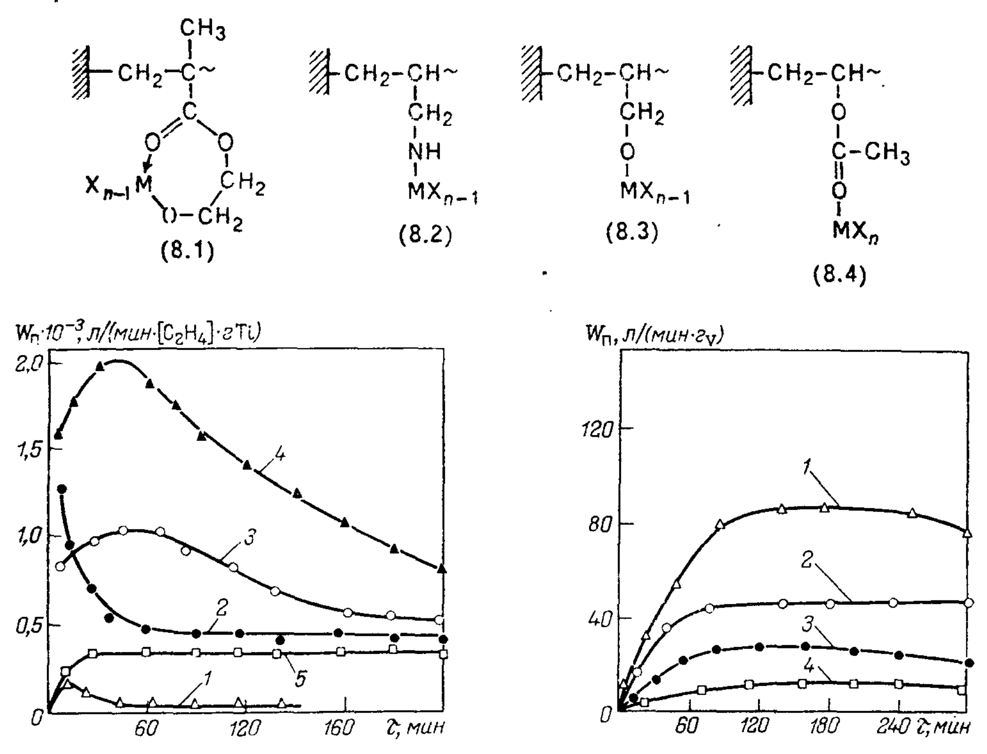


Рис. 8.1. Кинетика полимеризации этилена в присутствии катализаторов на основе Ti (OC_4H_9) — Al $(C_2H_5)_2$ Cl как функция природы полимерного лиганда:
1 — гомогенная система; *2* — (8.4); *3* — (8.2); *4* — (8.3); *5* — (8.1)

Рис. 8.2. Кинетика полимеризации этилена в присутствии катализаторов на основе VCl_4 — Al $(C_2H_5)_2$ Cl как функции природы полимерного лиганда:
1 — (8.5); *2* — (8.6); *3* — (8.7); *4* — (8.1)

В частности, для ММХ всегда наблюдаются участки образования активных центров и достижения максимальной скорости на кинетических кривых (рис. 8.1, 8.2). По сравнению с металлокомплексами, полученными методами ионного или координационного связывания с полимерами, ММХ позволяют получать менее активные, но более стабильные (десятки часов) каталитические системы. Более того, ванадийсодержащие катализаторы на основе хелатов (8.1), (8.5)—(8.7) стабильны при высокой (для соединений V^{4+}) температуре (343 К) в течение 5 и более часов (см. рис. 8.2). Другими словами, хелатирование позволяет расширить

(8.5) (8.6)

(8.7)

температурный интервал действия металлокомплексных катализаторов.

Известно, что одной из причин дезактивации гомогенных катализаторов является восстановление высоковалентных ионов переходных металлов в процессе образования активных центров под действием AlR_xCl_{3-x}. Поэтому в мобильных системах $TiCl_4$—AlR_xCl_{3-x} достигается невысокая равновесная степень образования изолированных ионов Ti^{3+}, вызванная агрегацией этих частиц. В ММХ укрупнение Ti^{3+} затруднено миграцией атомов по поверхности или в приповерхностном слое полимера для перехода в термодинамически более выгодное автоассоциированное состояние:

$$nTi^{3+} \rightarrow [Ti^{3+}]_n$$

Поэтому равновесная концентрация Ti^{3+} сохраняется даже в течение длительного взаимодействия между компонентами (рис. 8.3). Таким образом, хелатообразование металлов с полимерными лигандами приводит к замедлению скоростей реакций восстановления переходных металлов и агрегации восстановленных частиц. Об этом же свидетельствуют и данные РФЭС (рис. 8.4). Так, взаимодействие ММХ (8.1) с $Al(CH_3)_2Cl$ при 293 К приводит к незначительному уменьшению энергии связи $2p$-уровня титана с 459,6 до 459,4 эВ, что указывает лишь на алкилирование

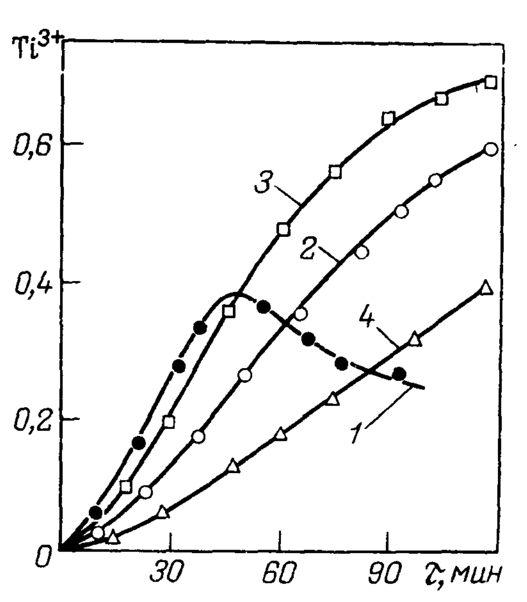


Рис. 8.3. Кинетика накопления Ti^{3+} (в отн. ед.) в различных системах:
1 — $TiCl_4$; *2* — (8.4); *3* — (8.1); *4* — (8.5); восстановитель — $AlC_2H_5Cl_2$

Ti^{4+}. В то же время эта реакция с $Al(C_2H_5)_2Cl$ в тех же условиях заканчивается образованием Ti^{3+}: $E_{Ti\ 2p,\ 3/2} = 458{,}9$ эВ, а в спектре ЭПР наблюдается широкий сигнал с g-фактором 1,9340. Для сравнения отметим, что в гомогенной системе $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ взаимодействие в этих условиях заканчивается превращением всего Ti^{4+} в Ti^{2+}. При 343 К, как и в условиях полимеризации этилена, восстановление хелатированного Ti^{4+} происходит глубже: в спектрах РФЭС (см. рис. 8.4) наблюдается широкая полоса, состоящая, по крайней мере, из двух полос, относящихся к Ti^{3+} и, вероятно, Ti^{2+}.

Из других катализаторов полимеризационных превращений

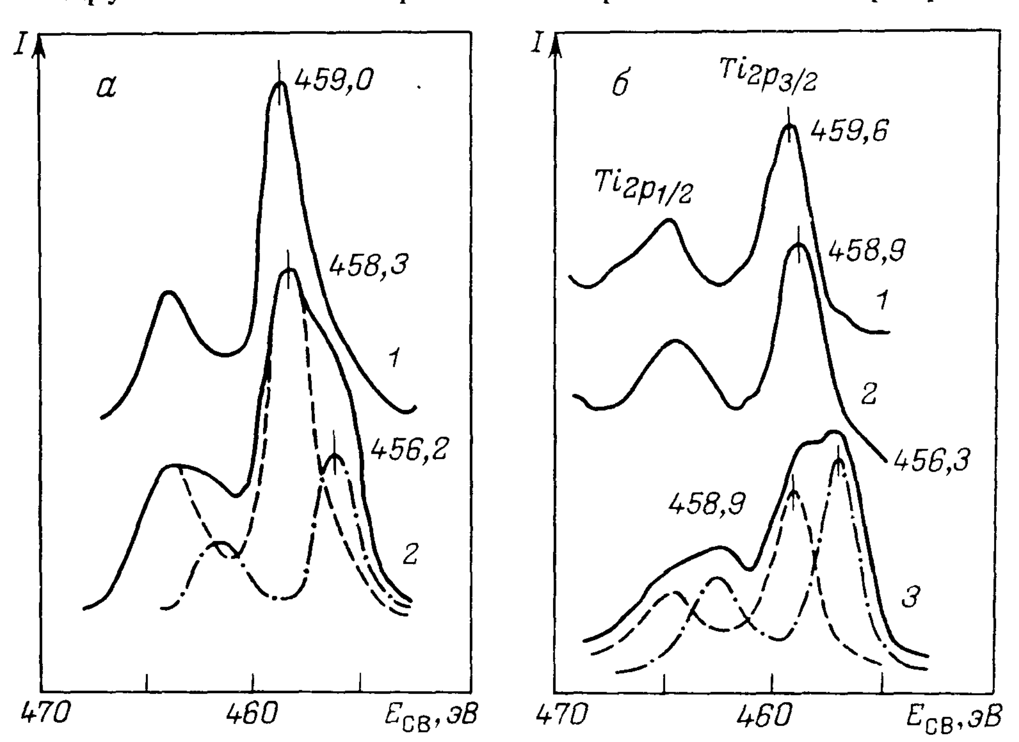


Рис. 8.4. РФЭС спектры (8.1) *(1)* и продукта его взаимодействия с $Al(C_2H_5)_2Cl$ *(2)* *(а)*; (8.5) *(1)* и продуктов его взаимодействия с $Al(C_2H_5)_2Cl$ в течение 30 мин при 293 *(2)* и 343 К *(3)* *(б)*

отметим Ni(acac)$_2$, закрепленный на фосфорсодержащих полимерах, который эффективно сополимеризует этилен с пропиленом (А. с. СССР 687083); Mn(acac)$_3$, закрепленный на карбоксилсодержащих (со)полимерах, использован для эмульсионной полимеризации ряда виниловых мономеров [902]; комплекс (8.8) является катализатором полимеризации некоторых виниловых мономеров, например ММА, винилацетата и т. д. [690].

(8.8)

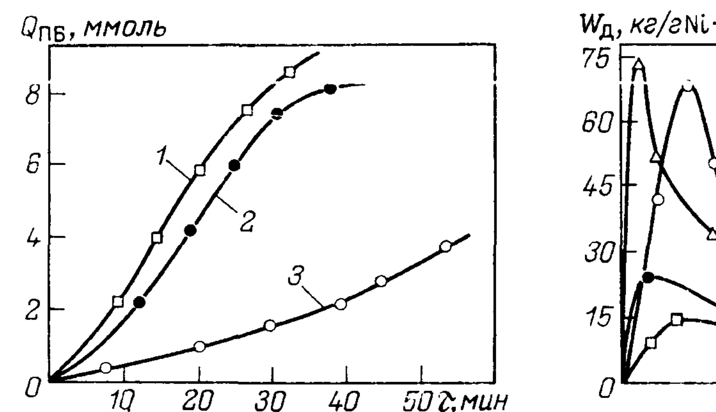
Макромолекулярные хелаты кобальта (II) типа (8.9) — (8.11) в сочетании с алюминийорганическими соединениями оказались эффективными катализаторами процесса стереоспецифической 1,4-*цис*-полимеризации бутадиена [175].

(8.9) (8.10) (8.11)

Как видно из рис. 8.5, катализатор на основе хелата (8.10) более активен, чем его гомогенный аналог на основе хелата Co^{2+} с N-ацетилбензамидом. Характерно, что иммобилизованные хелаты Co^{2+} типа (8.9) и (8.10) имеют сопоставимую активность. Это свидетельствует о незначительном влиянии природы хелатного узла (N,O- и O,O- соответственно) на активность комплексов в полимеризации бутадиена в отличие, например, от гомогенных аналогов [902а]. В то же время биядерный хелат (8.11) проявляет более низкую (в 5—6 раз) активность, чем его моноядерные аналоги.

Удельные скорости полимеризации, число центров роста и характеристики полибутадиенов, полученных на иммобилизованных хелатах кобальта (II), приведены ниже:

	(8.9)	(8.10)	(8.11)
$W_{уд}^{max}$, моль/(г Co·л·мин)	237	312	65
n_p^{max}, моль/моль Co	0,75	0,99	0,24
Характеристики полибутадиена:			
M_w	46700	46460	35500
M_n	17500	15000	8600
γ	2,67	3,10	4,14
Содержание звеньев, %:			
1,4-*цис*-	90,0	95,0	95,0
1,4-*транс*-	3,5	3,5	3,0
1,2-	6,5	1,5	2,0



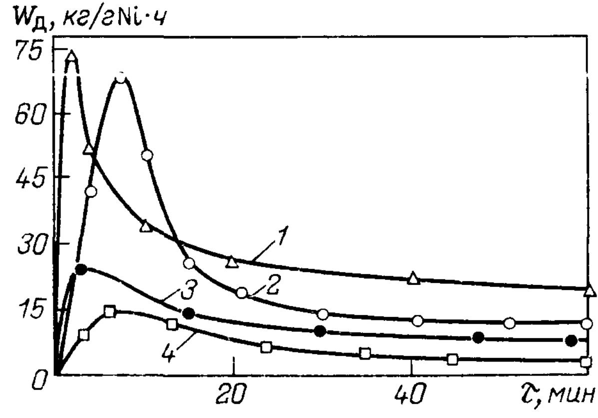


Рис. 8.5. Кинетика полимеризации бутадиена в присутствии иммобилизованных хелатов кобальта:

1 — (8.10); *2* — (8.9), *3* — (8.11)

Рис. 8.6. Кинетика димеризации этилена в присутствии иммобилизованных хелатов никеля:

1 — (8.12), *2* — (8.9); *3* — (8.10); *4* — (8.11)

На основе анализа микроструктуры и молекулярно-массовых параметров образующегося полибутадиена можно полагать, что природа активных центров не изменяется при переходе от гомогенных [902а] к иммобилизованным системам. Расчеты числа центров роста n_p показывают, что в системах на основе моноядерных хелатов кобальта практически каждый атом металла продуцирует полимерную цепь, тогда как в системе на основе биядерного хелата Co^{2+} в образовании активных центров участвуют лишь 24% атомов кобальта.

Обширные исследования были проведены по димеризации α-олефинов в присутствии ММХ. Среди использованных катализаторов можно отметить комплекс (8.8) [690], $Ni(acac)_2$, координационно-связанный с полимерным гелем на основе каучука и 4-ВП [903], полимерные комплексы акрилата никеля (II) с Dipy и Phen (А. с. СССР 1512650), хелаты (8.5), (8.9)—(8.13) [591, 594, 596] и т. д. В частности, показано, что иммобилизованные хелаты никеля (II) в сочетании с алюминийорганическими соединениями обладают высокой, стабильной активностью в реак-

(8.12)

(8.13)

ции димеризации этилена в бутены (рис. 8.6). Причем для каталитических систем на основе закрепленных хелатов никеля характерен значительно более широкий температурный интервал (до 363 К, табл. 8.1) по сравнению с гомогенными аналогами [903а]. Состав продуктов димеризации, образующихся на гомогенных

ТАБЛИЦА 8.1. *Димеризация этилена в присутствии ММХ*

ММХ	W, кг/(гNi·ч)	Состав продуктов, % (мас.)			
		бутены	гексены	метилпентены	диметилбутены
(8.5)	31,0	90,9	3,0	2,9	3,2
(8.9)	25,0	91,3	3,5	3,0	2,2
(8.10)	15,5	90,8	4,2	1,5	3,5
(8.11)	12,2	91,1	3,0	2,2	3,7
(8.12)	27,5	92,3	1,5	3,7	2,6
(8.13)	30,0	91,7	1,6	3,9	2,8

[903а], иммобилизованных нехелатированных [596] и хелатированных системах на основе двухвалентного никеля, практически одинаков, что может служить косвенным доказательством однотипности природы активных центров и механизма их действия.

Как видно из рис. 8.6, комплексы (8.9) и (8.12) имеют сопоставимую активность, что свидетельствует о незначительном влиянии природы координационного узла на активность комплексов. Сравнение комплексов (8.10) и (8.12), имеющих одинаковый координационный узел, но различные металлоциклы, показывает, что введение атома азота в металлоцикл приводит к существенному снижению каталитической активности. Сопоставление активности моно- и биядерных хелатов никеля (8.10) и (8.11) показало, что увеличение числа ионов никеля в комплексной молекуле приводит к снижению удельной каталитической активности комплексов (см. рис. 8.6). Вероятно, в случае полиметаллических комплексов жесткая фиксация сразу нескольких ионов никеля в полидентатной матрице создает дополнительные трудности для восстановления металла и образования активных центров. Однако природа металлоцикла и координационного узла иммобилизованных хелатов никеля не оказывает существенного влияния на их селективность в реакции димеризации этилена: выход бутенов составляет 90—95% (см. табл. 8.1).

Принципиальными являются вопросы формирования α- и β-бутенов в ходе реакции димеризации этилена под действием ММХ. В общем случае прототропные превращения в бутенах представлены на рис. 8.7. Как свидетельствуют полученные данные [591, 596], скорость изомеризации индивидуальных бутенов при переходе от гомогенных к иммобилизованным системам значительно снижается (рис. 8.8). С учетом предложенной в работе [904] схемы формирования активных центров димеризации этилена изо-

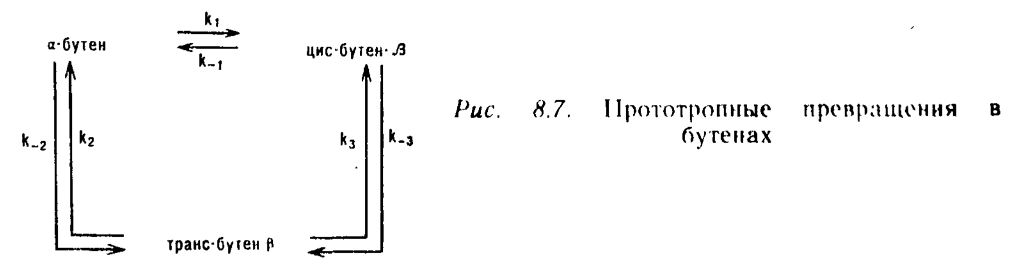


Рис. 8.7. Прототропные превращения в бутенах

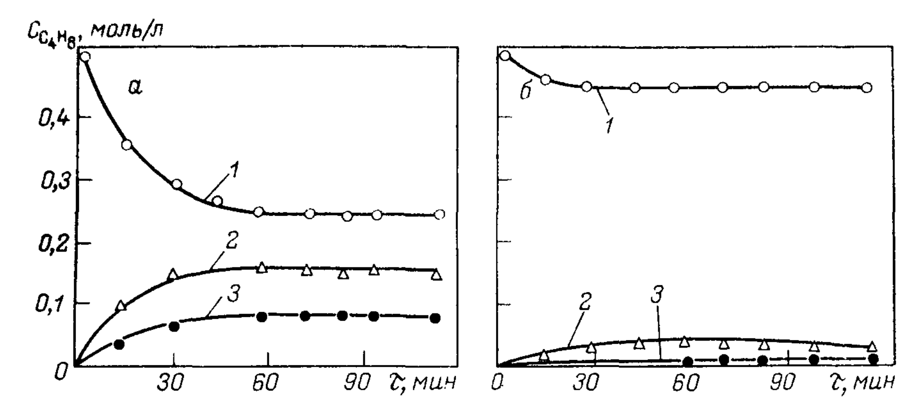


Рис. 8.8. Кинетика изомеризации различных бутенов в присутствии гомогенных (*а*) и иммобилизованных (*б*) хелатов никеля

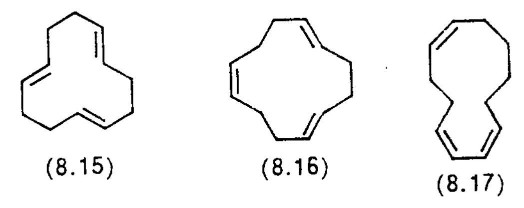
1 — α-бутен; *2* — *транс*-β-бутен; *3* — *цис*-β-бутен

меризационная пассивность ММХ может быть объяснена стерическими трудностями присоединения бутенов к хелатированному гидриду никеля. Другими словами, хелатообразующие фрагменты полимерной цепи формируют жесткую матрицу, которая ограничивает взаимодействие бутенов с активным центром катализатора. В связи с этим можно полагать, что изомеризация происходит до выхода молекулы бутена из хелатной клетки и соотношение между α- и β-изомерами регулируется во время акта димеризации этилена.

Комплексы никеля (II) с полимером на основе дипиридилметана (8.14) оказались эффективными катализаторами процесса тримеризации бутадиена в изомерные *транс, транс, транс*- (8.15),

NiX_2 (8.14)

транс, транс, цис- (8.16) и *транс, цис, цис*-циклододекатриены (8.17) [905]. Полученные результаты (табл. 8.2) показывают,



(8.15) (8.16) (8.17)

что выход продуктов увеличивается с повышением температуры и практически соответствует гомогенному аналогу. В процессе реакции происходит диссоциация полимерного комплекса и переход ионов Ni^{2+} в раствор.

Следует отметить также наметившуюся тенденцию использования гетерометаллических ММХ в качестве бифункциональных

ТАБЛИЦА 8.2. *Тримеризация бутадиена в присутствии ММХ (8.14) и его гомогенного аналога*

Комплекс	T, K	Время, ч	Общий выход, %	Состав продуктов, %		
				(8.15)	(8.16)	(8.17)
(8.14)	313	20	9	87	6	7
(8.14)	343	21	46	80	7	13
(8.14)	353	20	48	71	9	20
(8.14)	353	42	58	71	9	20
(8.14)	353	64	70	73	9	18
(8.14)	363	23	58	73	11	16
Гомогенный аналог	353	15	52	79	8	13
То же	353	20	64	76	8	16

катализаторов. Примером может служить сополимеризация этилена с α-бутеном in situ, приводящая к линейному полиэтилену низкой плотности (ЛПЭНП), сочетающего (в оптимальных вариантах) преимущества ПЭ низкой и высокой плотности [906, 907]. Общая схема бифункционального катализатора получения ЛПЭНП представлена на рис. 8.9 [908]. Согласно этой схеме исходный мономер m_1 (этилен) на активном центре M' превращается в мономер m_2 (α-бутен) в результате реакции димеризации, а на активном центре М происходит сополимеризация мономеров m_1 и m_2 с образованием ЛПЭНП. Как показали модельные расчеты [908], наибольшее влияние на кинетические параметры процесса и степень разветвленности (определяемую числом боковых ответвлений на 1000 углеродных атомов) образующегося ЛПЭНП оказывают природа активных центров обоих типов и расстояние между ними. Наиболее часто в качестве центров сополимеризации выступают титан и ванадий, а димеризации — никель и кобальт. Этот процесс протекает даже при статистическом распределении димеризующих и сополимеризующих центров на поверхности полимеров [909]. Однако такое распределение активных центров двух типов не позволяет эффективно контроли-

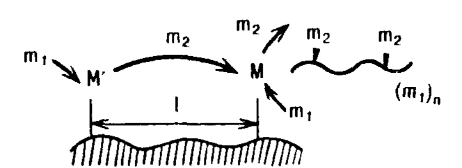


Рис. 8.9. Схема действия бифункционального катализатора получения ЛПЭНП

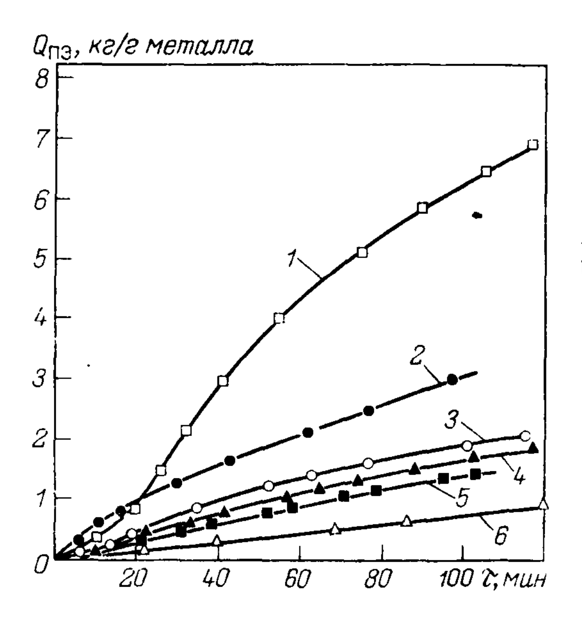


Рис. 8.10. Влияние природы металлов на превращение этилена в ЛПЭНП на бифункциональном катализаторе (8.18): *1* — M=V, M′=Ni; *2* — M=V, M=Co; *3* — M=Ti, M′=Ni; *4* — M=V, M′=Cu; *5* — M=Ti, M=Co; *6* — M=Ti, M′=Cu

ровать протекание процесса и получать продукт с заранее заданными свойствами. В этом плане эффективным представляется использование гетерометаллических ММХ типа (8.18) и (8.19) с контролируемым (геометрическим и массовым) распределением переходных металлов на поверхности полимера [591, 695, 699].

(8.18)

(8.19)

В качестве примера на рис. 8.10 представлены кинетические зависимости получения ЛПЭНП в присутствии гетерометаллических комплексов (8.18) [699]. Сополимеризующая способность ванадийсодержащих каталитических систем выше, чем титансодержащих, поэтому активность в реакции получения ЛПЭНП гетерометаллических комплексов, включающих ванадий, выше, чем аналогичных титансодержащих. По активности в реакции димеризации этилена ионы меди (II), никеля (II), кобальта (II) располагаются в ряд $Ni > Co > Cu$; аналогичная зависимость наблюдается и для гетерометаллических комплексов на основе этих металлов (см. рис. 8.10). Согласно приближенным расчетам [68], среднее расстояние $M—M'$ в азометиновых гетерометаллических комплексах составляет 2,2 Å, а средняя степень разветвленности ЛПЭНП, полученного в присутствии рассматриваемых гетерометаллических комплексов, равна 30. Таким образом, использование гетерометаллических комплексов, полученных по методу хелатообразования, позволяет получать ЛПЭНП с определенной степенью разветвленности. Интересно отметить, что в низкомолекулярных аналогах этих комплексов получена такая же степень разветвленности ЛПЭНП. Это указывает на определяющее влияние расстояния между каталитическими центрами на степень разветвленности. В то же время активность низкомолекулярных комплексов ниже [910], чем ММХ, что связано с влиянием полимерного лиганда.

8.1.2. Гидрирование

В большинстве работ, посвященных реакциям гидрирования разнообразных субстратов в присутствии ММХ, приводится сравнение активности, селективности и стабильности этих комплексов с гомогенными аналогами. Как правило, ММХ несравненно стабильнее, не уступают по селективности, но менее активны, чем гомогенные аналоги. Примером может служить комплекс родия (I) с полимером, содержащим группы Dipy, который является менее активным катализатором гидрирования насыщенных кетонов, чем гомогенный аналог, но практически не уступает ему по селективности [108]. Ниже приведены данные о гидрировании кетонов в присутствии полимерного (числитель) и мономерного (знаменатель) комплексов родия (I) с Dipy при 298 К и давлении H_2 0,1 МПа:

	W, мл/мин	Выход, %
Ацетофенон	2,3/3,0	100/100
2-Метилциклогексанон	1,8/2,4	100/100
Ацетон	1,6/2,1	98/100
Циклогексанон	1,4/1,8	98/100

Имеются и противоположные данные. Так, комплекс $[Rh(CO)_2(acac)]$ является неактивным в реакциях гидрирования, а его закрепление на ПС, модифицированном acac-группами, приводит к эффективным катализаторам гидрирования олефинов [178]. Система полиоксим — соединение палладия [702] активна в гидрировании ряда субстратов, тогда как гомогенный аналог — бис(диметилглиоксимато)палладий (II) в этих реакциях неактивен, вероятно, из-за жесткой структуры с полностью занятыми координационными местами. В ММХ существуют биядерные мостики Pd — Pd, благодаря разрыву которых освобождаются координационные места и, таким образом, активируется комплекс. Антраниловая кислота редко используется в гомогенных катализаторах. В то же время при закреплении родия (I) на полимере, модифицированном этим лигандом, были получены высокоактивные катализаторы гидрирования (8.20). Они имеют высокую термостойкость и совершенно нечувствительны к ядам. Аналогичные системы на основе палладия (II) катализируют гидрирование бензола и нитробензола в отличие от неактивных гомогенных комплексов с N-бензилантраниловой кислотой [216, 217, 911—915].

(8.20)

Никель (II), закрепленный на антраниловой кислоте, связанной с сильносшитым полистиролом, катализирует гидрирование

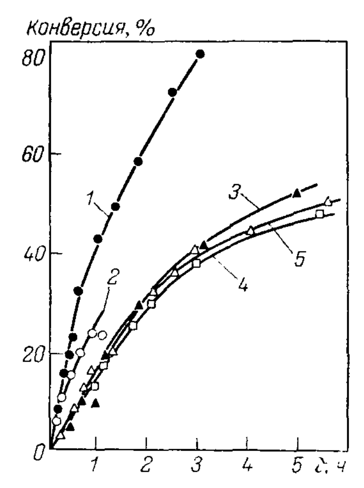


Рис. 8.11. Гидрирование в течение 50 циклов *транс*-коричной кислоты в присутствии комплекса (8.21) (*1—5* — номера циклов)

олефинов, диенов и нитробензола. Этот катализатор не особенно активен и имеет относительно короткое время жизни [914]. Гидрирование нитробензола протекает неполностью и заканчивается образованием липкого аморфного вещества, содержащего небольшое количество анилина.

Такие неорганические носители, как Al_2O_3, SiO_2 и цеолиты NaX, оказались удобными для связывания $Co(acac)_3$ — $AlEt_3$ — катализатора гидрирования циклогексена и фенилацетилена, причем закрепление повышает их стабильность и селективность и снижает образование побочного продукта — полимера [915].

Активность гомогенных катализаторов гидрирования очень часто резко снижается при их повторном использовании, что объясняется нестабильностью активных центров, особенно после полного превращения субстрата. В ММХ полимерные лиганды стабилизируют каталитические центры, следствием чего является высокая стабильность их каталитической активности. Так, при гидрировании коричной кислоты с помощью комплекса (8.21) первые несколько циклов активность катализатора более высокая благодаря наличию примесей Pd^0, а затем она становится практически постоянной (рис. 8.11). Потеря металла составляет менее 1% после 10 циклов [663].

~CH_2—CH~

N

↓

$(H_3CCO)_2C$—Pd—$C(COCH_3)_2$ (8.21)

↑

H_2C N CH_2

После 10 циклов не теряют своей активности хелаты палладия (0) с дикетоном (8.22), енаминокетоном (8.23), диацил-

аминами (8.24), (8.25), закрепленными на поверхности полиэтилена [744].

(8.22) (8.23)

(8.24) (8.25)

Катализатор гидрирования олефинов на основе комплексов родия со сшитым ПС, содержащим фрагменты Dipy, оказался эффективным более чем в 300 циклах [113]. Время жизни катализатора гидрирования на основе комплекса палладия (II) с антраниловой кислотой, закрепленной на ХМСС, составляет не менее 10000 циклов на атом палладия [911].

ММХ являются более стабильными и по сравнению с комплексами металлов на основе монофункциональных полимеров. Так, детальное изучение вымывания палладия в ходе каталитического гидрирования 1,5,9-циклододекатриена показало, что наиболее активными и стабильными являются хелатные комплексы с пятичленным металлоциклом [916, 916а].

Для повышения активности катализатора проводят его активацию, например переводя палладий из двух- в нульвалентное состояние, путем обработки разнообразными восстанавливающими агентами (боргидридом натрия, газообразным водородом и т. д.). В частности, для системы палладий — полинафтоилен-

ТАБЛИЦА 8.3. *Каталитические свойства комплексов (8.22) — (8.25) в гидрировании нитросоединений, ацетиленов и алкенов при давлении* H_2 *0,1 МПа*

Комплекс	Субстрат	Продукт	Выход, %	Условия гидрирования		W, моль H_2/(моль Pd·мин)
				T, K	растворитель	
(8.22)	Фенилацетилен	Этилбензол	98	333	Гептан	9,1
(8.23)	Фенилацетилен	Этилбензол	97	333	-»-	7,3
(8.23)	Циклогексен	Циклогексан	99	303	Изопропанол	6,3
(8.23)	Гексен-1	Гексан	99	303	-»-	4,5
(8.23)	Нитробензол	Анилин	100	313	ДМФА	5,3
(8.24)	Нитробензол	Анилин	100	313	-»-	0,9
(8.24)	α-Нитроантрахинон	α-Аминоантрахинон	96	323	-»-	[illegible],2
(8.25)	Толуол	Метилциклогексан	92	393	Ундекан	0,4

ТАБЛИЦА 8.4. *Гидрирование в присутствии комплексов родия (1—6) и палладия (7,8) с ПС, модифицированным антраниловой кислотой [216, 217]*

№ п/п	Субстрат	P_{H_2}, МПа	T, К	Продукт (%)
1.	Бензол	0,775	293	Циклогексан (99)
2.	Толуол	0,775	293	Метилциклогексан (15)
3.	Нафталин	0,775	293	1,2,3,4-Тетрагидронафталин (100)
4.	Нитробензол	4,8	343	Анилин (100)
5.	Ацетон	4,8	373	Изопропанол (2)
6.	Бензонитрил	7,0	373	Бензилиденбензиламин (20) 1-Бензиламино-1-аминотолуол (40)
7.	Нитробензол	7,0	353	Анилин (97)
8.	Бензонитрил	4,8	373	Бензилиденбензиламин (33) 1-Бензиламино-1-аминотолуол (66)

бензимидазол наиболее активным и стабильным оказался катализатор, восстановленный водородом из газовой фазы при 293 К [917]. Нульвалентный палладий может образовываться и в процессе синтеза ММХ, как это показано на примере комплексов (8.22) — (8.25). Полученные соединения являются универсальными катализаторами гидрирования ненасыщенных углеводородов и нитросоединений (табл. 8.3) [744].

Закрепление атомов металлов на поверхности полимерного лиганда приводит к росту каталитической активности ММХ. Так, высокой активностью в гидрировании ароматических соединений и разнообразных функциональных групп ряда субстратов обладают комплексы родия и палладия типа (8.20) (табл. 8.4) [216, 217]. В данном случае высокая активность в гидрировании сложных субстратов объясняется тем, что более 91% металла, содержащегося в комплексе, находилось на его поверхности.

Некоторые ММХ функционируют путем отрыва низкомолекулярных лигандов от атома металла с образованием координационных вакансий, благодаря чему наблюдается рост активности катализатора. В качестве примера можно привести поли-β-дикетоны, такие как полиметакроилацетон, образующие комплексы с рутением типа (8.26), которые вследствие легкой потери трифенилфосфина координационно ненасыщенны и в силу этого являются очень активными катализаторами гидрирования и изомеризации олефинов [918].

CH_3

$\sim CH_2 - C \sim$

$RuHCO(PPh_3)_x$

CH_3

(8.26)

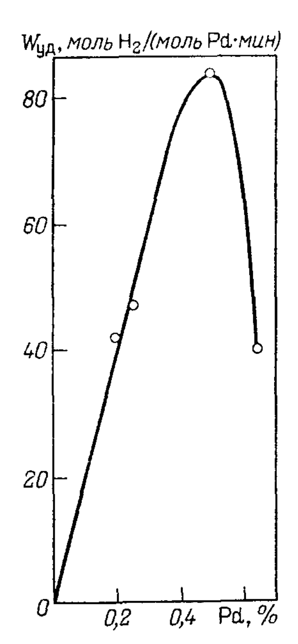


Рис. 8.12. Гидрирование *о*-хлорнитробензола как функция содержания палладия в ММХ

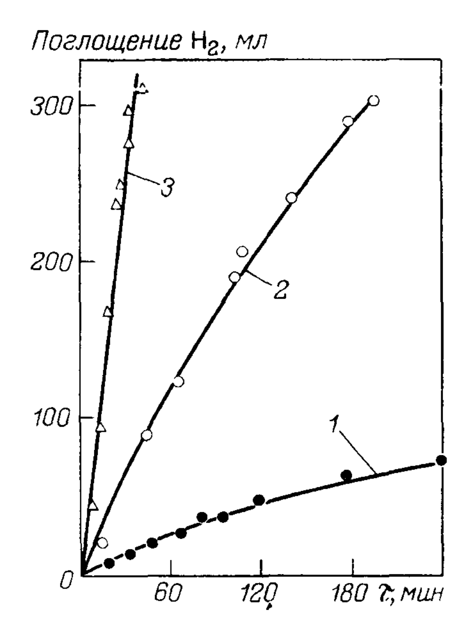
Представляет также значительный интерес исследование зависимости каталитической активности комплексов от содержания металла. В частности, для комплекса Pd^{2+} с енаминокетоном, закрепленным на ПЭ, установлена куполообразная зависимость активности хелата в реакции гидрирования хлорнитробензолов от содержания палладия (рис. 8.12) [658]. Обычно это объясняют особенностями топографии закрепленных хелатов — наличием в полимерных матрицах областей с высокой локальной концентрацией переходного металла.

На активность катализаторов оказывает влияние большое число как статических, так и динамических факторов. К ним относятся природа переходного металла и лигандов, особеннос-
относятся природа переходного металла и лигандов, особеннос-
ти полимерной цепи, температура, растворитель и т. д. Поэтому выделить какой-то один фактор и проследить его влияние практически невозможно. Вместе с тем варьированием этих параметров можно добиться очень высокой селективности ММХ. Так, комплексы палладия и платины типа (8.27) являются активными катализаторами гидрирования олефинов при нормальных температуре и давлении [809—811]. Производное ацетата палладия (II) оказалось удобным катализатором гидрирования олефинов и ацетиленов. Более замещенные или стерически затрудненные олефины труднее восстанавливаются, чем олефины, у которых строение проще, тогда как в случае ацетиленов скорость реакции слабо зависит от строения субстратов. Вместе с тем ацетилены преимущественно гидрируются до олефинов. Сходный результат был получен при использовании катализатора (8.27) на основе $PdCl_2$, тогда как аналогичное производное $PtCl_2$ не восстанавливалось до металлической платины, но тем не менее оказалось активным катализатором гидрирования при 343 К и давлении водорода 0,3 МПа [809]. Интересно отметить, что в присутствии платинового комплекса гексен-1 гидрируется

N N MX_2 (8.27)

в 18 раз быстрее, чем гексен-2 или циклогексен, в то время как на палладиевом катализаторе различия менее существенны: скорость гидрирования гексена-1 в 1,7 раза выше, чем циклогексена и в 2 раза выше, чем гексена-2.

На активность и селективность ММХ значительное влияние



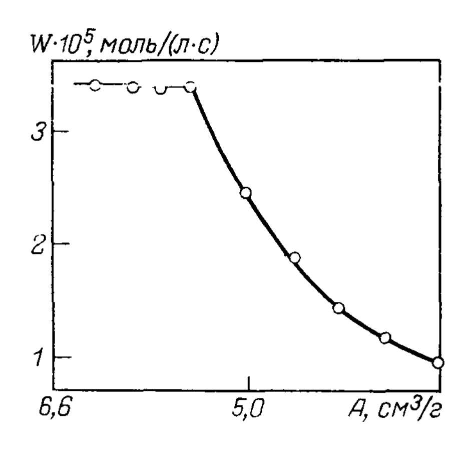


Рис. 8.14. Зависимость начальной скорости гидрирования аллилбензола от набухаемости (*А*) ММХ, полученного взаимодействием Ni $(acac)_2$ с сополимером бутилакрилата, акрилонитрила, акриловой кислоты и метилолакриламида

Рис. 8.13. Гидрирование пентена-1 в присутствии дипиридильных комплексов палладия:

1 — гомогенная система; *2* — ССДВБ с 20% ДВБ; *3* — ССДВБ с 2% ДВБ

оказывают структурные особенности полимерного лиганда, в частности степень его сшивания. Например, ММХ на основе слабосшитых сополимеров оказываются значительно активнее комплексов на основе полимеров с высокой степенью сшивания, а иногда и превосходят по активности гомогенные аналоги (рис. 8.13) [113]. По-видимому, в этих случаях макролиганд выступает своеобразным активатором, способствующим созданию каталитических центров оптимальной природы.

Немаловажную роль играет и природа растворителя. Как правило, активность ММХ снижается в условиях слабого набухания (А). Согласно данным работы [919] первоначально с ростом набухаемости ММХ скорость гидрирования аллилбензола растет из-за увеличения доступности каталитических центров для молекул субстрата. При достижении оптимальной степени набухания макролиганда доступность каталитических центров становится максимальной, а при дальнейшем увеличении набухания ММХ скорость гидрирования не возрастает (рис. 8.14).

Значительное число исследований посвящено разработке катализаторов асимметрического гидрирования на основе ММХ. Первоначально основное внимание было сконцентрировано на закреплении гомогенных катализаторов асимметрического гидрирования, в частности комплекса родия (I) с ДИОФ, на различных макролигандах. Однако использование в качестве полимера-основы ХМСС не привело к желаемым результатам, поскольку субстраты типа ациламидоакриловых кислот растворяются только в полярных растворителях, а макролиганд в них не набухает [147]. Даже с субстратами, растворимыми в бензоле, катализаторы на основе комплексов (8.28), в которых S — молекула растворителя, дают более низкий оптический выход, чем их

гомогенные аналоги [147].

(8.28)

В то же время гидрирование α-N-ациламиноакриловых кислот в этаноле в присутствии катализатора (8.29) на основе растворимых сополимеров стирола дает те же оптические выходы и приводит к образованию аминокислот, имеющих ту же абсолютную конфигурацию, что и в присутствии растворимых форм катализатора, однако скорости гидрирования ниже. В отличие от гомогенного катализатора полимерный комплекс может быть легко регенерирован и использован повторно без потери оптической чистоты в отсутствии кислорода [148].

(8.29)

Следует отметить, что попытки использовать растворимый ПС не увенчались успехом из-за стремления низкомолекулярных полимеров свертываться и тем самым ослаблять эффективное асимметрическое взаимодействие [920, 921].

Эффективными катализаторами асимметрического гидрирования оказались комплексы родия (I) с полимерами на основе N-производных (2*S*, 4*S*) — (8.30) или (2*R*, 4*R*) — 4-дифенилфосфино-2-дифенилфосфинометилпирролидина (8.31) [767, 769]. Такие комплексы оказались сопоставимыми по активности с гомогенными аналогами (табл. 8.5). Однако на гомогенных

(8.30) (8.31)

катализаторах гидрирование идет до получения продуктов противоположной конфигурации, в то время как ММХ сохраняют исходную конфигурацию субстрата.

Управлять процессом асимметрического гидрирования можно также путем введения в ММХ дополнительных асимметрических

ТАБЛИЦА 8.5. *Гидрирование дегидроаминокислот в присутствии ММХ (8.30), (8.31) и их гомогенных аналогов*

Субстрат	Оптический выход, % (конфигурация продукта)			
	(8.30)	гомогенный аналог	(8.31)	гомогенный аналог
Ph(H)C=C(NHCOCH$_3$)COOH	90 (S)	91 (R)	91 (R)	90 (S)
H$_3$COCO(H)C=C(NHCOCH$_3$)COOH	87 (S)	87 (R)	83 (R)	87 (S)
HO–Ph(H)C=C(NHCOCH$_3$)COOH	—	—	33 (R)	93 (S)
3-H$_3$CO-4-H$_3$COCO-C$_6$H$_3$(H)C=C(NHCOCH$_3$)COOH	88 (S)	86 (R)	88 (R)	88 (S)

спиртовых функциональных групп [922]. При изменении их хиральности меняется оптический выход продуктов гидрирования.

8.1.3. Окисление

Использованию ММХ в качестве катализаторов реакций окисления органических и неорганических соединений посвящено большое число работ. Наиболее детально исследована реакция разложения пероксида водорода, поскольку она часто применяется как стандартная для определения каталитической активности металлокомплексов. В качестве катализаторов этой реакции описаны комплексы металлов с поли-β-дикетонами [24, 606], поли-β-кетоэфирами [24, 740], полиакрилгидроксамовой кислотой [627], различными поли-α-аминокислотами [826] и т. д. На активность ММХ значительное влияние (при прочих одинаковых условиях) оказывает природа хелатного узла, как это показано на примере комплексов меди (II) с аминометилированным ССДВБ, модифицированным салициловым альдегидом, пиридин-2-альдегидом и фурфуролом [923]. В данном случае полученные кинетические и активационные параметры свидетельствуют о радикальноцепном механизме этой реакции, а отсутствие корреляции между энергией активации в рядах однотипно построенных лигандов может указывать на определенное влияние энтропийных факторов.

Сравнение каталитической активности комплексов [CoX(ДН)$_2$П4ВП] с мономерными аналогами (CoX(ДН)$_2$Py] показало [662], что их активность уменьшается в ряду: [CoCl(ДН)$_2$П4ВП] > [CoCl(ДН)$_2$ Py] ≫ [CoCN(ДН)$_2$ П4ВП] > > [CoCN(ДН)$_2$Py], причем на активность большее влияние оказывает природа лиганда X, чем полимерного пиридинового лиганда.

В зависимости от природы макролиганда, числа хелатирующих фрагментов, типа связывания металла значительно изменяются характеристики катализатора. Например, с повышением степени прививки хелатирующего макролиганда, содержащего бис(карбоксиметил)аминогруппы, от 24,4 до 40,5% константа скорости реакции разложения пероксида водорода увеличивается с $1{,}96\cdot10^{-6}$ до $4{,}37\cdot10^{-6}$ $с^{-1}$ [708].

Следует отметить, что ММХ можно рассматривать как модели каталазы. В частности, энергия активации разложения H_2O_2 каталазой печени составляет более 105 кДж/моль, в то время как ММХ, полученный взаимодействием этилендиаминового комплекса Fe^{3+} и ПАК — менее 96 кДж/моль [924].

Из других неорганических субстратов описаны тиосульфаты, три- и тетратионаты, которые в присутствии комплекса меди(II) с ПС, содержащим фрагменты Dipy, окисляются до сульфатов [925]:

$$S_2O_3^{2-} + 2O_2 + H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

На примере окисления циклогексана показано, что закрепление металлофталоцианинов на полимерах не приводит к изменению механизма реакции [926]. В данном случае наблюдалось незначительное повышение активности комплексов при переходе от низко- к высокомолекулярным хелатам. В то же время ММХ типа (8.32) имеет меньшую активность в реакции окисления 2,6-диметилфенола, чем его низкомолекулярный аналог [140]. Однако несомненным преимуществом ММХ является возможность

(8.32)

их многократного использования без существенной потери активности [140, 258, 926а]. Кроме того, при окислении 2,6-ди-*трет*-бутилфенола была достигнута очень высокая селективность в отношении 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона. Важно подчеркнуть отмеченную в работе [926а] возможность управления процессом окисления в присутствии ММХ путем варьирования лигандов, их дентатности, заместителей при донорных атомах и т. д. В частнос-

ти, искажение структуры комплекса может привести к потере его каталитической активности [927].

Комплексы меди (II) с полиамидоаминами оказались в 4 раза более эффективными катализаторами окислительного сочетания 2,6-диметилфенола, чем их низкомолекулярный аналог [928]:

Интересно отметить, что каталитически активный интермедиат представляет собой биядерный комплекс (8.33), в котором ионы Cu^{2+} связаны одной мостиковой группой OH^-, в то время как в низкомолекулярном комплексе присутствуют две связывающие группы OH^-. Вероятно, скорость электронного переноса от субстрата к Cu^{2+} является такой высокой, что комплексо-

(8.33)

образование между субстратом и катализатором не достигает равновесного значения. Следствием этого является первый порядок реакции окисления вместо обычной схемы Михаэлиса — Ментена.

Одинаковый механизм эпоксидирования аллилового спирта и гераниола предложен для комплекса ванадила с поливинилбензоилацетоном и его низкомолекулярного аналога $VO(acac)_2$ [156]. В частности, под действием катализаторов обоих типов образуются продукты одинакового состава: до 98% 2,3-эпоксигеранилацетата и 2% его изомера — 6,7-эпоксигеранилацетата. Расчеты показывают, что в случае ММХ каталитически активными являются только те ионы ванадила, которые располагаются на внешней стороне полимерной матрицы. И в данном случае ММХ может быть легко регенерирован и повторно использован. Многократно можно возвращать в цикл окисления алкенов йодозобензолом и комплексы Mn^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} с полимерными основаниями Шиффа (8.34) [929], причем наиболее активным является комплекс Mn^{3+}, а наименее — Fe^{3+}. Выход продуктов в зависимости от природы субстрата уменьшается в следующем ряду: стирол > норборнен > циклогексен > *цис*-циклооктен > про-

пилен > *транс*-2-гептен > *транс*-4-октен. В автоокислении кумола активность комплексов двухвалентных металлов с полиоснованиями Шиффа убывает в ряду Mn > Co > Ni > Cu > Zn [929a].

Активность и селективность катализаторов в значитель-

(8.34)

ной степени определяются природой хелатного узла, в частности донорные атомы азота и серы ингибируют окисление кумола, так как они являются акцепторами пероксидных радикалов. Активность ММХ в различных реакциях зависит от природы переходного металла. Например, комплексы MoO_2^{2+} на основе ССДВБ, содержащего фрагменты иминодиуксусной кислоты, бис(фосфонометил)амино- и бис(2-гидроксиэтил)аминогрупп, оказались эффективными катализаторами окисления — эпоксидирования циклогексена, а аналогичные комплексы VO^{3+} — эпоксидирования (*E*)-гераниола. Причем молибденовый комплекс практически не теряет активности после 5 циклов, в то время как активность ванадиевого хелата снижается в тех же условиях на 15—25%, а селективность — до 93—95% [930]. На разрыв металл-полимерной связи во время окисления ДМСО, ди-*н*-бутилового тиоэфира и циклогексена под действием *трет*-бутилпероксида указывалось и при изучении каталитических свойств комплекса (8.35) [176].

(8.35)

ТАБЛИЦА 8.6. *Окисление конденсированных ароматических соединений на мономерном и полимерном ацетате тетрапорфиринатмарганца*

Субстрат	Мономерный катализатор: продукт	Мономерный катализатор: выход на субстрат, %	Полимерный катализатор: продукт	Полимерный катализатор: выход на субстрат, %
Антрацен	9,10-Антрахинон	80	Эндопероксид антрацена	50
9,10-Диметил-антрацен	9,10-Диметил-антрахинон	10	Эндопероксид 9,10-диметил-антрацена	10
9,10-Дифенил-антрацен	9,10-Дифенил-антрахинон	20	Эндопероксид 9,10-дифенил-антрацена	10
Биантрил	Биантрилхинон	25	Эндопероксид биантрила	10
Фенантрен	Фенантренхинон	30	Эндопероксид фенантрена	20

Важная роль природы макролиганда отмечалась при изучении окисления разнообразных субстратов под действием комплексов меди (II) с поли-*L*-гистидином [931]. Такой ММХ катализирует окисление отрицательно заряженных и нейтральных субстратов и ингибирует окисление положительно заряженных субстратов. В то же время не удалось осуществить стереоспецифическое окисление *L*(+)-аскорбиновой кислоты с использованием $[Fe(2,2',2'',2'''\text{-тетрапиридил})(OH)_2]^+$, закрепленного на поли-*L*- или поли-*D*-глутамате [931а]. Однако константа скорости второго порядка для комплекса, закрепленного на поли-*D*-глутамате, оказалась больше.

Изменение селективности катализатора при его закреплении на полимерах показано на примере окисления антрацена, его производных и фенантрена в присутствии мономерных и полимерных порфиринатов марганца [932]. В частности, в присутствии мономерного катализатора образуются соответствующие хиноны, а полимерного — эндопероксиды (табл. 8.6).

Для окисления меркаптанов в соответствии с уравнениями

$$2RSH + OH^- \longrightarrow 2RS^- + 2H_2O$$

$$2RS^- + 2H_2O + O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O_2 + 2OH^-$$

требуются катализаторы, включающие окисляющие и основные центры для согласованного действия. Гомогенные катализаторы, из которых наиболее активным является фталоцианин кобальта (II), быстро дезактивируются вследствие образования димерных пероксидных частиц CoOOCo. Закрепление фталоцианинов кобальта (II) на полимерах, содержащих основные центры (поливиниламин, полиакриламид, ионены, катионные латексы и т. д. [609, 610, 622]) приводит к значительному увеличению активности и стабильности катализатора. Это обусловлено образованием в полимерной матрице реакционноспособных моноядерных супероксидных частиц кобальта (II).

8.1.4. Гидросилилирование и гидроформилирование

Менее изученными являются каталитические свойства ММХ в реакциях гидросилилирования и гидроформилирования. В качестве примера катализатора гидросилилирования пентена-1 можно привести карбонилы железа (0), закрепленные на полистироле (8.36). В данном случае реакция гидросилилирования

$$\text{пентен-1} + HSiEt_3 \longrightarrow \text{(}SiEt_3\text{)} + \text{(}SiEt_3\text{)} + \text{(}SiEt_3\text{)} + \text{(}SiEt_3\text{)} + \text{(пентен)}$$

проводится при ультрафиолетовом облучении, способствующем образованию координационно-ненасыщенных комплексов желе-

за (0) [766].

$$\text{-PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_x[\text{Fe(CO)}_n]_y \quad (8.36)$$

$x = 1, 2;\ n = 3, 4;\ y = 1, 2$

Активность комплекса Rh^+ — ДИОФ, закрепленного на ПС, в реакции ацетофенона с дигидросиланами, оказалась близкой к активности гомогенного аналога, а в реакции изобутирофенона с дигидросиланами — значительно выше [147].

Близкие оптические выходы получены и при гидроформилировании стирола в присутствии полимерного гетерометаллического комплекса (8.37) и его низкомолекулярного аналога [767].

H₂C, N, Ph₂P, PPh₂, Pt, Cl, Cl, · xSnCl₂ (8.37)

В то же время ММХ может быть легко отделен от реакционной среды и повторно использован без потери каталитической активности. Связывание гомогенных катализаторов гидроформилирования может привести и к значительному повышению селективности, в частности позволяет получать высокое соотношение нормальных и разветвленных альдегидов на полимерных хелатах родия(I) [933, 933а]. При этом активность и селективность ММХ зависят в значительной степени от природы хелатирующего фрагмента [934].

8.1.5. Фотохимические реакции

В последние годы намечается широкое применение ММХ в системах химического преобразования солнечной энергии и, в первую очередь, для фотокаталитического разложения воды до O_2 и H_2. Схема фотовосстановления воды видимым светом может быть представлена следующим образом:

$$O_2 \leftarrow H_2O \ (\text{Кат}_1);\ S \rightarrow \dot{S};\ MV^{2+} \leftrightarrow MV^{\dot{+}};\ H_2O \rightarrow H_2 \ (\text{Кат}_2)$$

Здесь $Кат_1$ и $Кат_2$ — катализаторы выделения O_2 и H_2 (кластеры, включающие Co, Fe, Ni, Cu, Mn и коллоиды платиновых металлов); S — сенсибилизатор (фотокатализатор); MV^{2+} [метилвиологен (1,1′-диметил-4,4′-дипиридинийдихлорид) (8.38)] — восстанавливающий агент, переносчик электрона.

$H_3C-\overset{+}{N}(C_5H_4)-(C_5H_4)\overset{+}{N}-CH_3$, $\bar{Cl}$, $\bar{Cl}$ (8.38)

Наиболее перспективным сенсибилизатором является комплекс трис(2,2′-дипиридил)рутений(II) [935]. Его максимум поглощения в воде 452 нм близок к пику солнечного спектра (≈500 нм) и значение ε довольно высоко ($1{,}38 \cdot 10^4$). Редокс-потенциал такого процесса достаточно высок, чтобы окислить воду, а возбуждение является переносом заряда от металла к лиганду и потенциал возбужденного состояния (триплет) достаточно низок для того, чтобы восстанавливать протоны.

Превращения с участием сенсибилизатора могут быть представлены следующим образом:

$$\bar{e} \rightarrow Ru(Dipy)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} [Ru(Dipy)_3^{2+}]^* ;\quad [Ru(Dipy)_3^{2+}]^* + MV^{2+} \rightarrow Ru(Dipy)_3^{3+} + MV^{+\bullet}$$

Далее Ru^{3+} («дырка») окисляет $Кат_I$ до высоких степеней окисления ионов (Co^{4+}, Fe^{4+}, Ni^{4+}, Cu^{3+}, Mn^{4+}), которые в синхронном четырехэлектронном процессе высвобождают молекулярный кислород из двух молекул воды: $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4\bar{e} + 4H^+$.

Наиболее серьезной проблемой является нежелательный обратный электронный перенос, протекающий с потреблением энергии. Предотвратить его почти невозможно, если реакцию проводят в гомогенном растворе, где все компоненты свободно сталкиваются друг с другом. В связи с этим большинство исследований проводится с гетерогенными системами преобразования солнечной энергии, в частности путем закрепления комплекса трис(2,2′-дипиридил)рутения(II) на полимерах, электростатическое и гидрофобное микроокружение которых способствует разделению зарядов в возбужденном состоянии.

В фотореакционной системе $Ru(Dipy)_3^{2+}$ и MV^{2+} тушение эмиссии от $[Ru(Dipy)_3^{2+}]^*$ происходит благодаря электронному переносу от возбужденного состояния к MV^{2+}. Скорость электронного переноса от $[Ru(Dipy)_3^{2+}]^*$ к MV^{2+} представляют поэтому константой скорости тушения ($k_т$). Она вычисляется из

ТАБЛИЦА 8.7. *Значения $k_т$, $k_{СВ}$ и τ для комплексов (8.39) и* $Ru(Dipy)_3^{2+}$

R	Растворитель	τ, нс	$k_{СВ}$, $моль^{-1}$	$k_т \cdot 10^8$, $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$
—	H_2O	613	352	5,74
C_6H_5	H_2O:ацетонитрил = 9	650	55,6	0,855
COOH	H_2O (pH 9)	552	10300	187
$COOCH_3$	H_2O:диоксан = 9	769	47,5	0,618
$COOC_2H_4OH$	H_2O	787	48,5	0,616
CN	H_2O:ДМФА = 9	771	45,8	0,594
N, =O (цикл)	H_2O	643	35	0,544
C_5H_4N	H_2O:CH_3OH = 9	617	105	1,70
$Ru(Dipy)_3^{2+}$	H_2O	589	333	5,65

константы Стерна — Вольмера ($k_{СВ}$), которая определяется по наклону графика зависимости интенсивности эмиссии от MV^{2+} и времени жизни $[Ru(Dipy)_3^{2+}]^*$ (τ):

$$I_0/I = 1 + k_{СВ}\,[MV^{2+}]; \qquad k_т = k_{СВ}/\tau,$$

где I_0 и I — относительные интенсивности эмиссии в отсутствии и в присутствии MV^{2+}.

Значения τ, $k_{СВ}$ и $k_т$ для полимерных комплексов (8.39) и $Ru(Dipy)_3^{2+}$ приведены в табл. 8.7 [936]. Значения $k_т$ для гомополимерного комплекса ненамного отличаются от $Ru(Dipy)_3^{2+}$, например, возбужденное состояние полимерного комплекса имеет почти такую же активность, как и для мономерного. В то же время активность ММХ типа (8.39) в значительной степени

~CHCH₂—···—CHCH₂——···——CHCH₂ (R; 4-метил-2,2'-бипиридил; [Ru(N–N)₂(бипиридил)]$^{2+}$ 2$\bar{Cl}$) **(8.39)**

зависит от природы сомономера. В частности, анионная сфера, создаваемая карбоксилат-ионами, притягивает катионный субстрат (MV^{2+}), вследствие чего константа $k_т$ становится высокой (рис. 8.15). Отсюда становится понятной зависимость $k_т$ этого полимерного комплекса от pH (рис. 8.16), причем область значений pH, при которых начинает повышаться $k_т$, очень близка к pK_a карбоксильной группы полимера.

Подобная pH-зависимость $k_т$ была обнаружена и для комплекса (8.40), содержащего карбоксильные группы в кольце

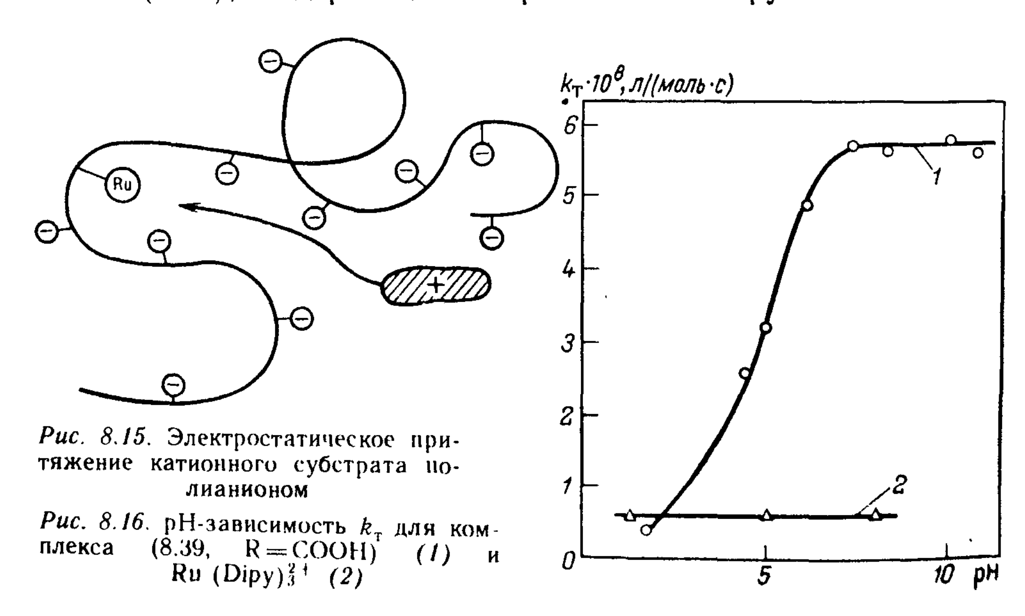


Рис. 8.15. Электростатическое притяжение катионного субстрата полианионом

Рис. 8.16. pH-зависимость $k_т$ для комплекса (8.39, R=COOH) *(1)* и $Ru(Dipy)_3^{2+}$ *(2)*

Dipy [937]. Если к комплексу (8.40) добавить поли-*п*-стиролсульфонат, то образуется полионный комплекс, содержащий анионную сферу благодаря диссоциированному поли-*п*-стиролсульфонату. Эта сфера притягивает катионный акцептор, вследствие чего увеличивается скорость тушения эмиссии.

(8.40)

Аналогичный эффект наблюдается и в случае комплекса (8.41), представляющего собой модель фотореакционного центра [938]. Эмиссия от этого соединения очень слабая вследствие быстрого гашения прилегающей ячейкой виологена.

(8.41)

Помимо отмеченных выше растворимых макрокомплексов рутения, содержащих хелатированный полимером металл, была предпринята попытка использовать в качестве фотокатализатора комплекс (8.42) с координационной связью металл — полимер [675]. Однако такой комплекс оказался малоэффективным, так

как он чувствителен к фотогидролизу.

~CH—CH₂— ··· —CH—CH₂~ (с пиридиновыми кольцами; один N координирован с Ru^{2+}, $2Cl^-$)

(8.42)

В качестве фотокатализаторов могут быть использованы и нерастворимые полимерные комплексы рутения, поскольку электронный перенос от $[Ru(Dipy)_3^{2+}]^*$ к MV^{2+} очень легкий и протекает даже на границе раздела твердой и жидкой фаз. Однако обратный электронный перенос такой быстрый, что может быть аккумулирован только тогда, когда

$$Ru(Dipy)_3^{3+} + MV^{\overset{+}{\cdot}} \longrightarrow [Ru(Dipy)_3^{2+}]^* + MV^{2+}$$

$Ru(Dipy)_3^{3+}$ быстро восстанавливается, например с помощью ЭДТА. Так, облучение смеси ЭДТА и нерастворимого ММХ (8.43) в метаноле, содержащем MV^{2+}, индуцировало образование $MV^{\overset{+}{\cdot}}$ в жидкой фазе [938a]. Как было оценено, кажущаяся константа скорости электронного переноса от $Ru(Dipy)_3^{2+}$ в твердой фазе к MV^{2+} в жидкой фазе выше, чем константа этой системы в растворе.

~CH₂—CH~ (фенильное кольцо, связанное с бипиридильным лигандом комплекса $[Ru(N\text{–}N)_3]Cl_2$)

(8.43)

Вместо рутениевых комплексов в качестве сенсибилизатора могут быть использованы и полимерные макроциклические комплексы других металлов, например Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} и т. д. По многим параметрам, в частности $\lambda = 600–700$ нм, $\varepsilon \approx \approx 10^5$ л/(моль·см), такие системы близки к природному сенсибилизатору хлорофиллу. Фотокаталитическая активность металлокомплексов значительно повышается при их закреплении на полимерах, как это показано на примере тетракарбоксифталоцианина никеля (8.44) и его полимерного аналога (8.45). В данном случае начальная скорость образования $MV^{\overset{+}{\cdot}}$ примерно в 3 раза больше для полимерного комплекса, чем мономерного (табл. 8.8), причем с повышением содержания металло-

(8.44)

(8.45)

фталоцианиновых звеньев она увеличивается. При этом значительная роль отводится природе растворителя, в частности при переходе от системы ДМСО:H_2O=96:4 к чистому ДМСО скорость образования $MV^{\dot{+}}$ уменьшается, так как с уменьшением содержания воды в растворителе снижается растворимость MV^{2+}. В то же время в растворителе ДМСО:H_2O=80:20 полимерный комплекс не активен из-за протекающей агрегации.

Многочисленные исследования были посвящены использованию ММХ в системах аккумулирования солнечной энергии. Солнечная энергия может сохраняться путем фотохимической изомеризации органического соединения в богатый энергией нестабильный изомер. Наиболее известной системой аккумулирования

ТАБЛИЦА 8.8. *Фотовосстановление MV^{2+} видимым светом в присутствии фталоцианинов никеля*

Комплекс	Содержание звеньев Ni-Фт ммоль/г	MV^{2+}, ммоль/л	ДМСО:H_2O	Начальная скорость образования $MV^{\dot{+}}\times10^6$, моль/(л·мин)	Ссылка
Ni-Фт	—	2,5	75:25	0,44	[939]
(8.44)	—	0,5	96:4	0,65	[605]
(8.45)	0,042	0,5	80:20	—	[605]
(8.45)	0,042	0,5	96:4	2,1	[605]
(8.45)	0,042	0,5	100:0	1,7	[605]
(8.45)	0,017	0,5	96:4	1,4	[605]

энергии по этому принципу является фотоизомеризация норборнадиена в квадрициклан:



Под действием солнечного света и сенсибилизатора (например, ароматических кетонов) норборнадиен превращается в квад-

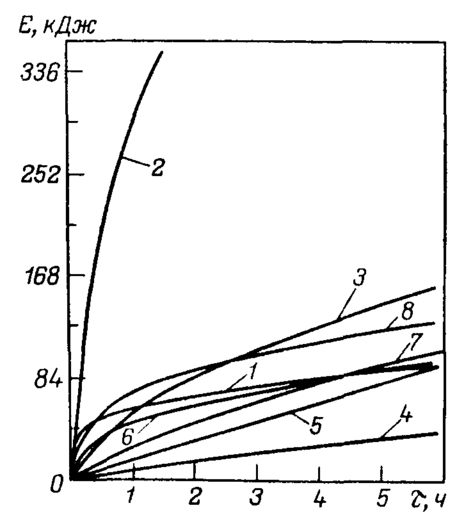


Рис. 8.17. Зависимость выделяющейся энергии при изомеризации квадрициклана в норборнадиен от времени в присутствии Со-Пр (*1*), ПЭ (низкой плотности)-пр-ПХМС-Со-Пр (*2*), ПЭ (высокой плотности)-пр-ПХМС-Со-Пр (*3*), стекловолокно-пр-ПХМС-Со-Пр (*4*), Цл-пр-ПХМС-Со-Пр (*5*), П-пр-ПХМС-Со-Фт (*6*), Со-Фт (*7*), ПЭ-пр-ПХМС-поли(Со-Фт) (*8*)

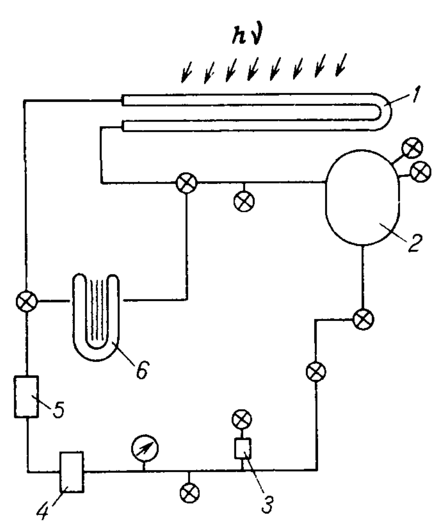


Рис. 8.18. Модель аккумулирования солнечной энергии проточного типа:
1 — трубка с сенсибилизатором; *2* — резервуар; *3* — дозиметр; *4* — насос; *5* — измеритель потока; *6* — сосуд с катализатором

рициклан, а в присутствии катализатора протекает обратная реакция с выделением энергии ($\Delta H = -1090$ кДж/кг). Наиболее активными катализаторами являются хелаты металлов (преимущественно Co^{2+}) с координационными узлами MN_4 и MN_2O_2, в частности фталоцианины, порфирины металлов, комплексы оснований Шиффа и т. д. Их закрепление на полимерах позволяет повысить активность катализатора. Например, добавление 0,1 г полимерного (на основе ССДВБ) порфирина кобальта, содержащего 0,28—0,48% металла, заставляет 5 мл квадрициклана вскипать через несколько секунд и через 5 мин достигается конверсия 99% [414]. Однако наблюдалось снижение активности катализатора после нескольких циклов, причем причина дезактивации до сих пор не ясна. Более эффективным оказалось использование в качестве полимера-основы порошков или гранул ПЭ, стекло- или целлюлозного волокна с привитым (под действием γ-излучения) хлорметилстиролом. Закрепление на таком полимере порфиринов и фталоцианинов кобальта (II) позволяет получать высокоактивные и стабильные катализаторы изомеризации квадрициклана в норборнадиен (рис. 8.17) [615]. Кроме того, эти катализаторы могут быть многократно использованы в отличие от мономерных аналогов.

Была предпринята попытка использовать в качестве катализатора изомеризации и дипиридильный комплекс Pd^0 [939а]. Первоначально такой катализатор был активнее в 30 раз, чем палладий на угле, однако он дезактивируется при повторном использовании частично из-за вымывания металла, частично из-за его окисления.

С использованием полимерных сенсибилизатора и катализатора построена эффективная модель аккумулирования солнечной энергии проточного типа (рис. 8.18) [7].

8.2. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ММХ

К настоящему времени биологические свойства ММХ изучены недостаточно, хотя в последние годы интерес к этим вопросам возрос. Большинство работ посвящено закреплению на полимерах биологически активных НМХ. Так, показали активность в бактериальных испытаниях растворы комплексов (8.46) [19; пат. США 4405757], полученных закреплением биологически актив-

(8.46)

ного хелата платины (II) на ПВПр.

Взаимодействием K_2PtCl_4 или $PtCl_2$ с полифосфазенами синтезированы комплексы (8.47), построенные по типу известного эффективного противоопухолевого средства — *цис*-дихлородиаминоплатины [940]. Комплексы (8.47) обладают высокой противоопухолевой активностью и, в частности, могут являться

(8.47)

средством против лейкемии. Кроме того, они показывают высокую ингибирующую способность (до 86,4%) и против опухолевых клеток Ehrlich Ascites.

Одной из актуальных задач является использование принципов хелатообразования для выведения вредных металлов, в том числе и радиоактивных, из организма. В частности, довольно часто происходит отравление организма, особенно у детей, железом. В настоящее время для этих целей используют дефферриоксамин-В, который, однако, имеет ряд существенных недостатков, в частности короткое время пребывания в плазме. Простое закрепление дефферриоксамина-В на полимерах не привело к преодолению этих недостатков, хотя его активность в связывании железа осталась на прежнем уровне [941]. Более эффективными (примерно в 3—5 раз) оказались полимеры, содержащие гидроксамовые группировки в боковых цепях. Важно отметить, что такие системы не являются токсичными и их использование не сопровождается побочными реакциями [942, 943].

Сополимеры ВПр и метакроилацетона были использованы в качестве мембранотропных агентов и полимеров-депонаторов, которые позволяют локализовать изотоп ^{90}Y в опухоли на более длительное время, чем при использовании просто хлорида иттрия [944; а. с. СССР 465407].

Интересный подход заключается во взаимодействии иона металла с ХМЛ с последующим высвобождением металлохелата

путем гидролиза образующегося ММХ [945]:

Таким образом может быть значительно облегчено выведение металлов из организма.

8.3. Темплатный эффект

Вопросам определения, концентрирования и разделения металлов с помощью ХМЛ посвящено значительное число монографий и обзорных статей [9—12, 20, 21, 83, 86, 946]. Здесь же отметим, что в настоящее время для этих целей промышленность выпускает ряд хелатирующих сорбентов (табл. 8.9), число которых продолжает расти. Вместе с тем такие проблемы, как удаление ионов токсичных металлов из воды или получение следовых количеств металлов из морской воды остаются пока насущными социальными проблемами защиты окружающей среды и использования энергии. Обусловлено это тем, что в большинстве случаев селективность связывания ионов определенных металлов, как правило, отсутствует (табл. 8.10), она определяется лишь константами образования соответствующих комплексов и условиями реакции (природа растворителя, хелатного узла, pH раствора и др.). Поэтому селективная адсорбция ионов металлов осуществляется, как правило, с использованием полимерных лигандов, позволяющих конструировать структуру связывающего узла с учетом природы ионов металлов. Рассмотрим это подробнее на проблеме извлечения урана из морской воды. Уран в морской воде присутствует в следовых концентрациях (порядка 2,8—3,3 мг/дм^3) со многими другими элементами, а его количество, растворенное в мировых океанах, оценивается в 4 биллиона тонн. Поэтому для его извлечения необходимы очень высокоселективные хелатирующие сорбенты. Этим требованиям отвечают, например, полимерные макролиганды с каликсареновыми группировками (8.48).

(8.48)

ТАБЛИЦА 8.9. *Промышленные хелатирующие макролиганды*

Хелатирующий фрагмент	Полимерная основа	Промышленное название	Производитель
$-CH_2-NH-(CH_2)_n-NH_2$	ХМСС	АН-21, АН-22, АН-221, АН-511, АН-521	СССР
		Diaion CR-20	«Mitsubishi», Япония
$-CH_2-N(R)-CH_2-$ (2-пиридил)	ХМСС	Dowex XF-4195, Dowex XF-4196, Dowex XFS-43084	«Dow Chemical», США
$-CH(CH_2COOH)_2$	ПС	Diaion CR-10	«Mitsubishi», Япония
$-CH_2-N(CH_2COOH)_2$	ССДВБ	АНКБ-10, АМК, АНКБ-50	СССР
		TP-207	«Bayer, A.G.», ФРГ
		Wofatit MC-50	«VEB Chemiekombinat Bitterfeld», ГДР
		Amberlite IRC-718 (XE-318)	«Rohm and Haas Co.», США
		Ligandex I	«Reanal», Венгрия
		Chelex-100	«Bio-rad», США
		Dowex A-1	«Dow Chemical», США
		Diolite ES 466	«Diamond Shamrock», Франция
		IMAC SYN 101	«Diamond Shamrock», Голландия
$-CH_2-N(COOH)-CH_2CH_2-N(CH_2COOH)_2$	ССДВБ	Ligandex E	«Reanal», Венгрия
2-HO-C_6H_4-$CH_2-N(CH_2COOH)_2$	Фенолоформальдегидная смола	Unicellex UR-50 (UR-40, 30, 20, 10)	«Unitica Ltd.», Япония
$=N-CH_2-COOH$	ПЭИ	АНКБ-1, АНКБ-7, АНКБ-5	СССР
пиридин-2-COOH	Сополимер 2-метил-5-винилпиридина и ДВБ	АНКБ-2, АНКБ-2п	СССР
$-NH-C(=S)-SNa$	ПАК	Sumichelate Q-10R	«Sumimoto», Япония
$-C(=NOH)-NH_2$	ПАК-со-ДВБ	Diolite ES 346	«Diamond Shamrock», Франция

Хелатирующий фрагмент	Полимерная основа	Промышленное название	Производитель
$C_6H_5-N=N-$(8-гидроксихинолин-5-ил) (—N=N—, —OH, N)	Полигидроксиэтилметакрилат-со-этилендиметакрилат	Spheron Oxine 1000	«Lachema, n.p.», ЧСФР
$-OCH_2-CH(OH)-CH_2SH$		Spheron Salicyl 1000	То же
$-OCH_2-CH(CH)-CH_2SH$		Spheron Tiol 1000	
$-CH_2-S-C(=NH)-NH_2$	ССДВБ	Srafion NMRR	«Ayalon, Haifa», Израиль
		Ionac SB-3	«Ionac, Sytrom Chem. Div.», США
$HO-C_6H_4-CH_2N\langle\rangle N-CH_2-$ (пиперазин)	ССДВБ	Sirores-Cu	«Csiro», Австралия
CH_2-O-бензокриптанд (N, O, O, O, O, O, N)	ССДВБ	Kryptofix 221B, 22B	«Parish Chem. Co. Utah», США

ТАБЛИЦА 8.10. *Ряды селективности хелатирующих макролигандов*

Хелатирующий фрагмент	Ряд селективности
$-C(=NOH)-NH_2$	$Cu^{2+} > Au^{3+} > V^{3,4,5+} > U^{2,4+} > Fe^{3+} >$
$-N(CH_2COOH)_2$	$> Ru^{3+} > Rh^{3+} > Pd^{2,4+} > Pt^{2,4+} > Ir^{3,4+} >$ $> Os^{3,4+}$
$-NH-(CH_2)_3COOH$	$Pt^{4+} > Cu^{2+} \approx Au^{3+} \approx Ni^{2+} > Co^{2+}$
$-NH-C(=S)-NHCH_3$	$Au^{3+} \gg Pt^{4+} > Cu^{2+} \approx Ni^{2+} \approx Co^{2+}$
$-NHC(=S)-SH$	$Au^{3+} \approx Pt^{4+} \approx Cu^{2+} > Ni^{2+} \approx Co^{2+}$
$-NHCH_2P(OH)_2$	$Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} >$ $> Ag^{+} > Cr^{3+} > Ni^{2+}$
8-гидроксихинолин-5-ил-NH— (NH—, N, OH)	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} >$ $> Ni^{2+} > Co^{2+}$ $Cu^{2+} \gg Au^{3+} > Pt^{4+} > Co^{2+} \approx Ni^{2+}$
8-гидроксихинолин-4-ил-NH— (NH—, N, OH)	$Cu^{2+} \approx Pt^{4+} > Ni^{2+} \approx Co^{2+} > Au^{3+}$

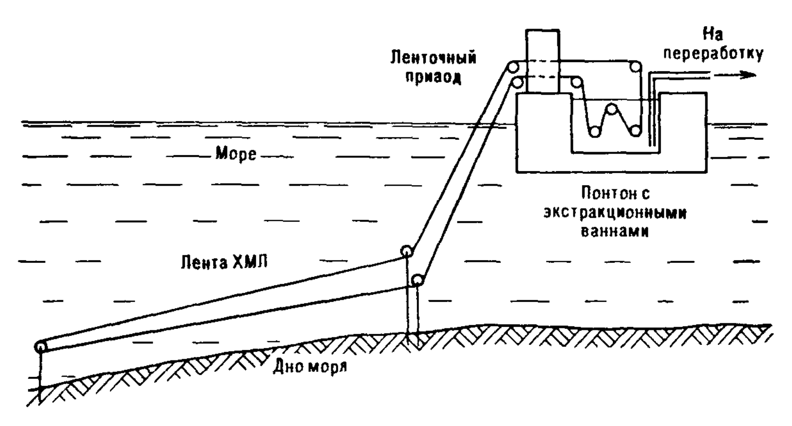


Рис. 8.19. Технологическая схема извлечения урана из морской воды

Значение $\lg K$ комплексов уранила с этими лигандами составляет 18,4—19,2, а отношение $K_{UO_2^{2+}}/K_{M^{2+}} = 10^{12}-10^{17}$ [947]. Менее эффективными, но более доступными оказались полимеры с амидоксимными фрагментами. На их основе разработана даже промышленная схема извлечения урана из морской воды (рис. 8.19) [947а].

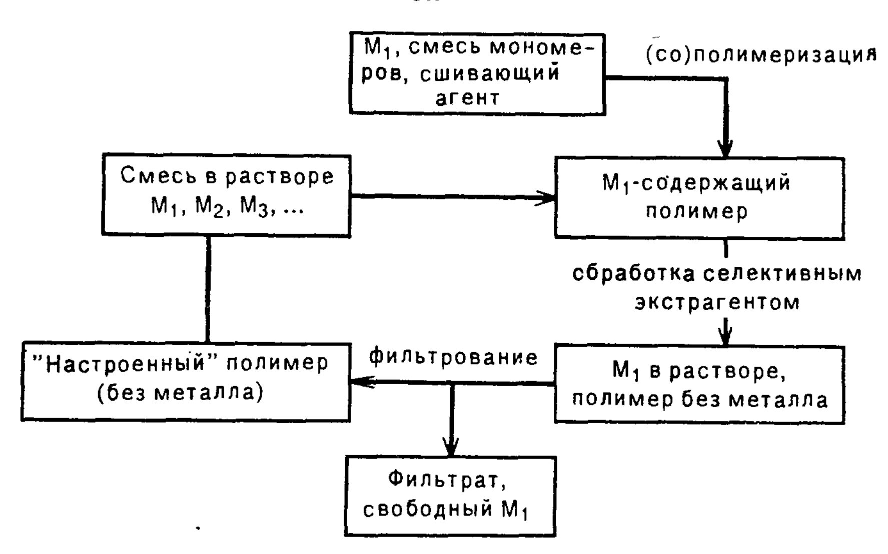
В этом плане перспективным представляется использование темплатного эффекта, который заключается в «узнавании» и связывании тех ионов переходных металлов, которые были использованы в качестве шаблонных или «трафаретных» при синтезе ММХ. Явление «настройки» полимерных лигандов на определенный ион металла наблюдается при образовании комплексов соответствующих катионов с некоторыми сополимерами в присутствии сшивающих агентов [948, 949]. В этом случае после удаления ионов имеют место значительный рост емкости и скорости сорбции, а также селективности на «настроенных» полимерах. Механизм этого явления сводится к следующему. Длина связи и угол между центральными ионом металла и координированным лигандом строго определяются их природой. Когда хелатный узел ММХ каким-то образом фиксируется и затем ион металла удаляется геометрически, т. е. с сохранением сформированной стереоструктуры, остающийся полимерный лиганд может иметь «карманы», специально подогнанные под те ионы металлов (шаблоны), которые были удалены из полимерной матрицы [950, 951]:

сшивание → удаление M_1 → "трафаретный" полимер

$M_1 + M_2 + M_3 + \ldots$ →

В частности, образование хелатных циклов Ni^{2+}, Cu^{2+} с поли-*п*-винилбензоилацетоном с последующим удалением связанных в хелате ионов приводит к их «узнаванию» при повторном связывании из раствора солей [156]. Общая схема реализации темплатного эффекта полимерными металлохелатными системами может быть представлена в виде

Схема 8.II



Темплатный эффект был реализован и в случае природного полимера хитозана путем его сшивания с глутаровым альдегидом в присутствии ионов Cu^{2+} и UO_2^{2+} (табл. 8.11) [952].

Значительные упрощения достигаются при непосредственной сополимеризации МХМ со сшивающим агентом. Так, если сополимер 4'-метил-4-винил-2,2'-дипиридила, Ст и ДВБ из растворов солей одинаковых концентраций Ni^{2+} и Cu^{2+} в большей степени связывает Cu^{2+} (вследствие большей константы образования этого комплекса), то этот же сополимер, сформированный в присутствии Ni^{2+}, проявляет темплатный эффект (рис. 8.20) [953].

Полимерные хелаты, полученные сополимеризацией дитиофосфатных комплексов, например бисди(4-винилфенил)дитиофосфинатоникеля (II) или кобальта (II), хрома (III), со Ст и

ТАБЛИЦА 8.11. *Темплатный эффект в селективности связывания ионов металлов сшитым хитозаном*

Темплатный металл	Сорбция металлов, %			
	Cu^{2+}	UO_2^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}
—	66	50	22	10
Cu^{2+}	99	58	43	18
UO_2^{2+}	89	99	34	21

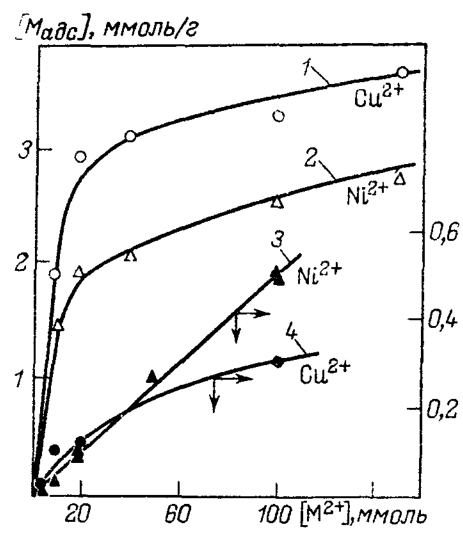


Рис. 8.20. Связывание меди *(1, 3)* и никеля *(2, 4)* сополимером 4-метил-4′-винил-2, 2-дипиридила, стирола и дивинилбензола *(1, 4)* и этим же сополимером, «настроенным» на никель *(2, 3)*

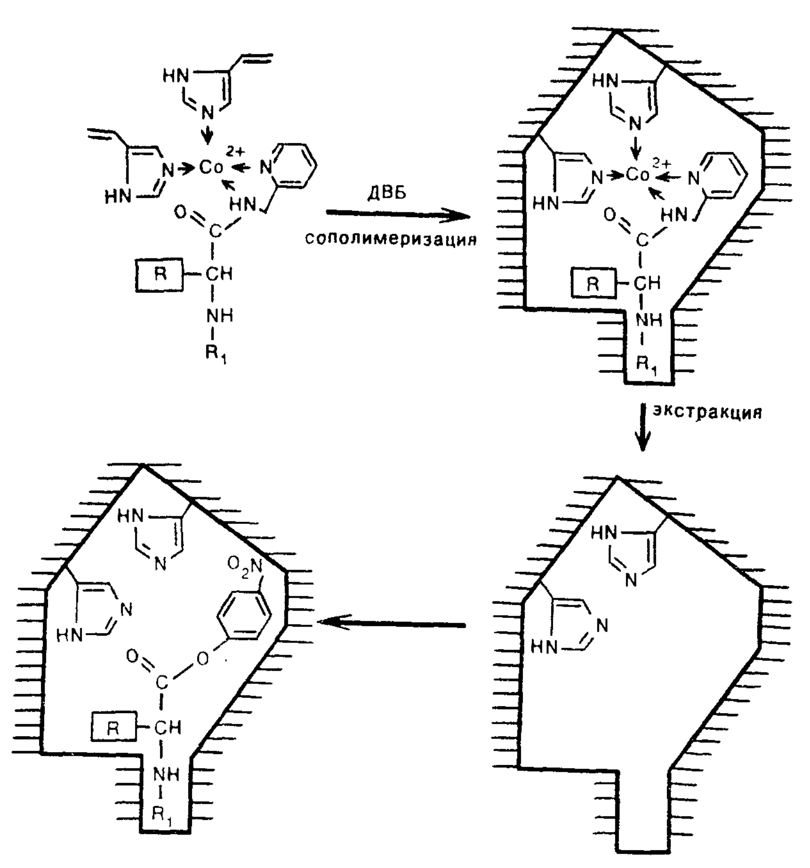
этиленгликольдиметакрилатом после удаления из них металла обладали селективностью к «собственному» иону. Фактор обогащения (отношение количества металла, связанного «настроенным» и «ненастроенным» полимерами) для Ni^{2+} составил 1,4, а для Co^{2+} — 2,4 [732].

Таким образом, селективность и величина темплатного эффекта зависят от многих факторов: природы металла, пространственной ориентации и природы хелатирующего лиганда, стабильности образующихся комплексов и т. д.

Следует отметить, что с помощью ММХ могут быть осуществлены темплатные синтезы, например можно разделять рацемат *D*- и *L*-фенилаланина [647]. В данном случае разделение проводят следующим образом: сначала синтезируют хелатный мономер кобальта (II) с основанием Шиффа, затем в него вводят *D*-фенилаланин, сополимеризуют со Ст и ДВБ, а после этого выделяют *D*-фенилаланин с помощью HCl. Полученный полимер, «настроенный» на *D*-изомер, проявляет темплатный эффект по отношению к *D*-изомеру рацемической смеси (с оптической чистотой 74±1%).

Синтезированы [954] новые типы «настроенных» полимеров — моделей активной части гистидина. Комплексы Co^{2+} с 4(5)-винилимидазолом и лейцин-2-пиколинимидом или с лейцином сополимеризовали с ДВБ в смеси вода — спирт — бутанол, частицы полимера размером 200—500 нм экстрагировали метанолом в течение 12 ч, «шаблонные» молекулы удаляли с помощью 2,2′-дипиридила. Образовавшийся «настроенный» полимер использовали в качестве катализатора реакции гидролиза *n*-нитрофениловых эфиров до аминокислот (схема 8.III). Скорость гидролиза в присутствии полимеров, «настроенных» на соответствующие производные метионов или лейцинов, значительно повышается по сравнению с «ненастроенными». Это объясняется созданием определенных полостей с имидазольными группами полимеров, причем эффект сохраняется и при многократном

Схема 8.III



использовании «настроенных» полимеров, что указывает на каталитический характер такого действия.

8.4. Модифицирование свойств полимерных материалов

Одной из главных задач, которая была поставлена в начале исследования ММХ, было создание термостойких полимеров [1]. Проведенные исследования показали, что большинство ММХ стабильны до 520—720 К. Даже небольшое включение металлов в сшитые МХЛ приводит к повышению их термостойкости и устойчивости к органическим растворителям. Так, композиции, обладающие повышенной термостойкостью, получают закреплением на хлорсодержащих полимерах металлохелатов β-дикарбонильного (Пат. Японии 59-217746) и ацилгидразонного (Пат. Японии 60-79050) типов. Эти свойства используются, особенно в случае Ti-содержащих полимеров, для получения различных покрытий, часто с эмалеподобными поверхностями. Термообработка полимерных металлохелатов оснований Шиффа из β-окси-γ-аминов [955] и Ag^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ti^{4+} при 413 К повышает их температуру размягчения и термостабильность, а также придает им полупроводниковые свойства, обусловленные электронными и

ионными (для Ti^{4+}) вкладами: $\sigma_{303} = 1,1 \cdot 10^4 - 8,0 \cdot 10^8$ $см^{-1} \cdot Ом^{-1}$, $E_а = 26 - 109$ кДж/моль. Термическая устойчивость ММХ (8.49) зависит от следующих параметров [31]:

а) типа биссалицилальдегида: $CH_2 < SO_2$;

б) атома металла: $Co^{2+} < Zn^{2+} < Cr^{2+} < Fe^{2+} < Pd^{2+} < Cu^{2+} < Be^{2+} < Ni^{2+}$; $Ti^{4+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Rh^{3+} < U^{6+} < Cr^{3+} < Ir^{3+}$;

в) диаминов: $(CH_2)_3 > (CH_2)_2 > (CH_2)_{4-11}$.

(8.49)

По стабильности в области 548—913 К ММХ, образованные продуктами конденсации *п*-гидроксибензойной кислоты, мочевины и формальдегида, расположены в ряд $Fe^{3+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > UO_2^{2+} > Zn^{2+} \approx$ ХМЛ [197]. Потеря массы комплексов Co^{2+} и Mn^{2+} на основе продуктов конденсации 5,5′-метиленбис (салицилальдегида) и 4,4′-диаминодифенилового эфира при 573, 773 и 873 К составляет 2,1 и 0,5; 8,0 и 9,8; 25,0 и 27,5% соответственно [253].

Для ММХ величина σ_{298} в большинстве случаев имеет порядок $10^{-2} - 10^{-13}$ $см^{-1} \cdot Ом^{-1}$ при $\Delta E = 0,1 - 1,5$ эВ [956], что объясняется сравнительно низким внутри- и межмолекулярным переносом заряда в полимерных лигандах и металлохелатах. Необходимым условием хорошей проводимости полиамидов, легированных соединениями палладия на стадии поликонденсации, является наличие сочетания разной степени окисления (Pd^0 и Pd^{2+}) [957]. Электроактивные полимерные покрытия получают восстановительной электрохимической полимеризацией винил-

ТАБЛИЦА 8.12. *Состав и свойства антифрикционных покрытий при нагрузке 150 МПа и скорости относительного скольжения 0,048 м/с*

Состав, % (мас.)						Интенсивность износа × ×1·10⁻⁷	Коэффициент трения
феноло-формальдегидная смола	акрилонитрильный каучук	волокна ПТФЭ	волокна полиимида	волокна полиэтилентерефталата	ММХ (8.50)		
13	7	70	—	8	2	1,3	0,065
19,3	9,7	50	—	15	6	0,9	0,068
16,6	8,4	30	—	40	5	0,8	0,067
20	10	40	—	25	5	0,85	0,065
17,8	9,7	35	—	30	7,5	1,34	0,070
13	7	70	8	—	2	1,34	0,069
19,3	9,7	50	15	—	6	0,89	0,071
16,6	8,4	30	40	—	5	0,83	0,070
20	14	40	25	—	1	2,15	0,060
18	14	40	20	—	8	1,80	0,059
20	10	40	25	—	5	0,84	0,068
17,8	9,7	35	30	—	7,5	1,35	0,074
20	10	50	—	20	—	2,44	0,053
20	10	50	20	—	—	2,51	0,057

производных Fe^{2+}, Ru^{2+}, Os^{2+}, содержащих дипиридильные группировки [631—639]. В данном случае металлсодержащая пленка реагирует как электронопередаточный посредник на границе пленка — раствор, чему в немалой степени способствует наличие окислительно-восстановительных центров в каждом мономерном звене.

Металлохелаты, закрепленные на поверхности ПТФЭ, оказались эффективными полимерными антифрикционными покрытиями [958]. В частности, введение комплексов (8.50) в состав антифрикционных покрытий приводит к улучшению их трибологических свойств [694, 958а]. Оптимизация состава показала, что покрытия, содержащие 2—7,5% ММХ, имеют наилучшие трибологические характеристики (табл. 8.12), например наблюдается уменьшение износа в 2—3 раза. Однако коэффициент трения остается практически постоянным (0,06—0,07), что подтверждает определяющую роль волокон ПТФЭ в антифрикционных свойствах таких покрытий.

$-CH_2-CH\sim$
N
O
Cu/2
O
Cu/2
O

Следует отметить, что различие в износостойкости изученных композиций возрастает с увеличением приложенной нагрузки (рис. 8.21). Постоянство износа в области нагрузок от 80 до 150 МПа, очевидно, связано с реализацией в указанной области нагрузок стационарного состояния, характеризующегося неизменными параметрами трения: износ и коэффициент трения.

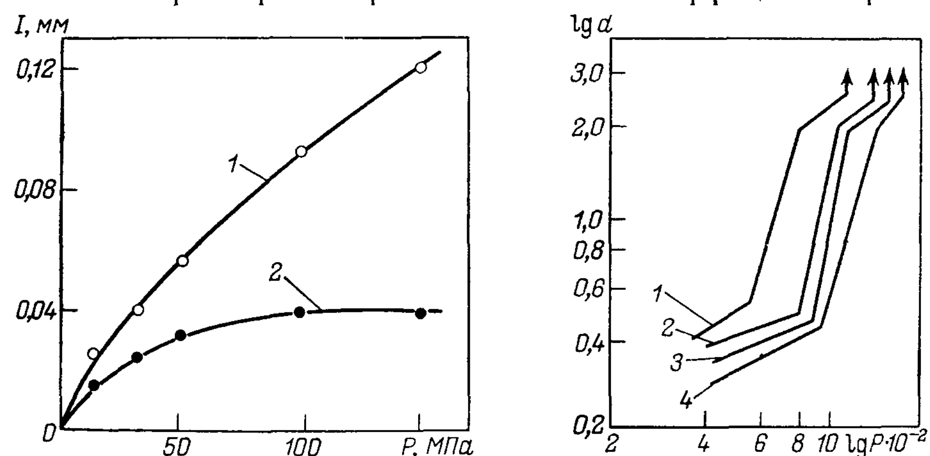
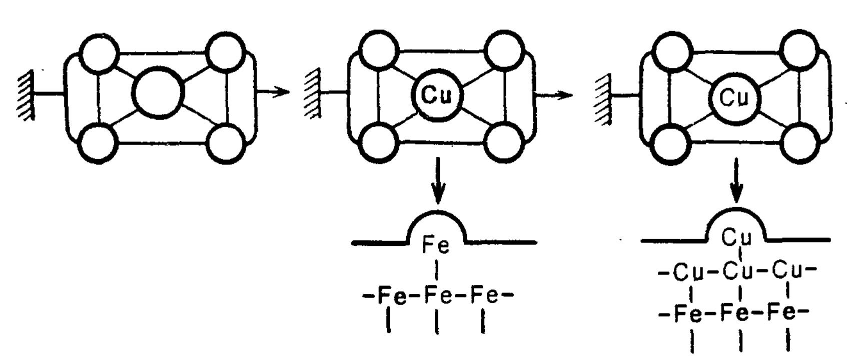


Рис. 8.21. Изменение износа в зависимости от приложенной нагрузки *P* без добавки *(1)* и с добавкой закрепленного комплекса меди *(2)*

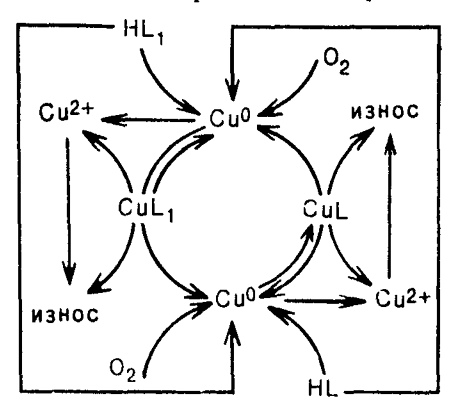
Рис. 8.22. Зависимость диаметра пятна износа *d* от приложенной осевой нагрузки *P* для смазки ЦИАТИМ-201 *(1)*, с добавкой ПТФЭ *(2)*, ПТФЭ-пр-полиакрилата меди *(3)* и ПТФЭ-пр-поликомплекса акрилата меди с Dipy *(4)*

После испытаний модифицированных покрытий на поверхности фрикционного контакта можно наблюдать образование тонкого слоя металлической меди (сервовитной пленки). По-видимому, наблюдающееся повышение износостойкости покрытий связано с реализацией эффекта безызносности при трении таких композиций по стали без смазки. На основании полученных результатов была предложена следующая модель смазывающего действия покрытий, содержащих закрепленные комплексы (схема 8.IV). Вероятно, в начале фрикционного взаимодействия адсорбция и химическая фиксация металлокомплексов на поверхности стали протекают за счет d_π-d_π-взаимодействия хелатированных ионов металла и поверхностных атомов железа. Последующие акты фрикционного взаимодействия приводят к трибохимическому восстановительному разложению закрепленного металлокомплекса

Схема 8.IV



с образованием сервовитной пленки и полимерной обкладки, которая обеспечивает образование и компенсацию износа пленки благодаря циклическому окислению — восстановлению металла привитыми функциональными группами. В определенных режимах трения [959] это может приводить к стационарным режимам благодаря автоколебательным реакциям трибокоординации:



Предложенная модель позволяет объяснить хорошие трибологические свойства изученных покрытий и рассматривать иммобилизованные на ПТФЭ металлокомплексы как перспективные компоненты смазочных материалов.

Представляют также интерес исследования закрепленных на ПТФЭ комплексов металлов в качестве противоизносных и противозадирных присадок к пластичным смазкам [960, 961]. В качестве примера на рис. 8.22 представлены результаты испытаний ряда закрепленных комплексов меди (II). Анализ этих данных показывает, что добавление иммобилизованных на ПТФЭ металлокомплексов в смазку ЦИАТИМ-201 приводит к улучшению ее противозадирных и противоизносных свойств. Одновременно с этим повышается и индекс задира. При этом трибологические характеристики в значительной степени зависят от природы функциональной группы, связанной с металлом. В частности, привитый акрилат меди характеризуется несколько худшими показателями, чем комплекс акрилата меди с 2,2′-дипиридилом. По-видимому, в данном случае такие лиганды, как 2,2′-дипиридил, обеспечивают более легкий перенос меди с одной трущейся поверхности на другую.

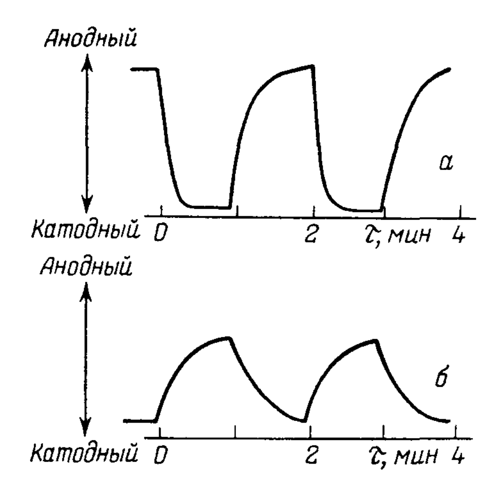
Изучение взаимодействия сополимеров 5-метил-5-гексен-2,4-диона и Ст с поверхностью металлического железа показало, что хелатообразование должно обеспечить получение на основе ММХ антикоррозионных лаков с хорошей адгезией к металлам [154].

Интересным направлением является использование ММХ в качестве огнестойких волокон. В частности, комплекс никеля (II) с политерефталоилоксалилбисамидразоном выдерживает температуру 1773 К [962].

Линейные и сшитые полиэфиры, на которых закреплены комплексы Eu^{3+} и Tb^{3+} с 8-гидроксихинолиновыми циклами, обладают флуоресцентными свойствами и чувствительны к природе заместителей в *орто*-положении (при образовании водородных связей или комплексов с переносом заряда происходит тушение флуоресценции) [963]. Эта способность использована для создания анализаторов количественного определения в газовой фазе микропримесей H_2O, HCN, H_2S и др.

ММХ, образующиеся при восстановительной электрохимической полимеризации винилпиридиновых комплексов Fe^{2+}, Ru^{2+} и Os^{2+}, содержащие Dipy фрагменты, обладают фотопроводимостью [964]. При переходе от МХМ к ММХ наблюдается значительный рост флуоресценции [483]. Возможно, что вещества этого типа могут быть использованы в лазерных устройствах. Другие ММХ на основе $[Ru(Dipy)_2(4\text{-ВП})_2]^{2+}$ и $[Ru(Dipy)_2(4\text{-ВП})Cl]^{+}$ оказались способными к люминесценции [627]. Весьма перспективно применение ММХ и в лазерно-микрохимической технологии для прямой записи информации [965].

На фотофизических свойствах ММХ основан и новый тип фотодиода [966, 967]. Он представляет собой угольный электрод, покрытый пленкой полимерного комплекса Ru^{2+}, платиновый противоэлектрод и раствор MV^{2+}. Зависимости ток — время, вызванные облучением в аргоне, приведены на рис. 8.23. Интересно отметить, что направление фототока изменяется при



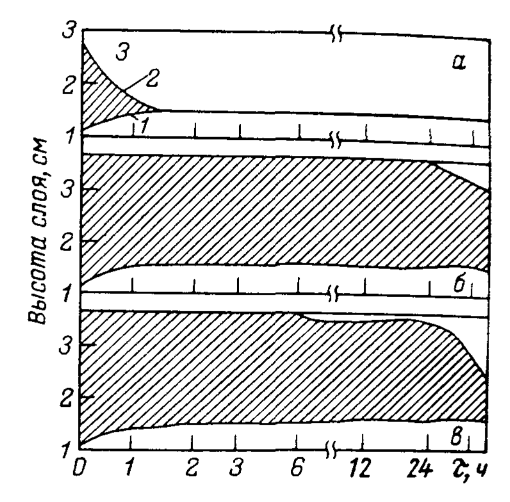


Рис. 8.23. Изменение тока, вызываемое облучением угольного электрода, покрытого полимерным комплексом рутения, в 0,2 М растворе CH_3COONa (рН 7), содержащем 10 ммоль/м^2 MV^{2+} при —0,4 *(а)* и 0,8 В *(б)* относительно насыщенного хлорсеребряного электрода

Рис. 8.24. Эмульгирование с помощью пальмитата натрия *(а)*, полимерных хелатов цинка *(б)* и никеля *(в)*:

1 — вода; *2* — эмульсия; *3* — масло

электродном потенциале ≈0,4 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Еще более эффективную систему можно получить, нанося последовательно на угольный электрод два слоя: полимерный комплекс Ru^{2+} и полимер, содержащий MV^{2+} [967а].

Показана возможность получения жидких кристаллов на основе ММХ, содержащих звенья Dipy [752] и фталоцианина [616].

Никелевые и цинковые хелаты с сополимером глицидилметакрилата и буталакрилата, модифицированным группами ЭДТА, имеют прекрасные эмульгирующие характеристики для смеси керосин — вода (рис. 8.24) [273]. В частности, расслоение эмульсии не наблюдается в течение 60 ч, что значительно превосходит показатели известного ПАВ — пальмитата натрия.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

В большинстве случаев конкретные методики синтеза хелатирующих макролигандов и макромолекулярных металлохелатов характеризуются специфическими особенностями. Многие из них запатентованы или описаны в труднодоступных источниках, довольно часто они являются недостаточно воспроизводимыми или требуют дорогих реактивов. В связи с этим мы полагали целесообразным привести наиболее удобные, на наш взгляд, препаративные методики получения основных представителей ХМЛ и ММХ. Большинство из приведенных методик разработаны или апробированы авторами и их коллегами.

Лиганды молекулярных металлохелатов

Поли-6-винил-2,2′-дипиридил [105]. Бензольный раствор (10 мл) 6-винил-2,2′-дипиридила (1,82 г; 10 ммоль), в свою очередь получаемого дегидратацией 6-(2-гидроксиэтил)-2,2′-дипиридила, и АИБН (4,1 мг) дегазируют на вакуумной линии, ампулу запаивают и нагревают 24 ч при 60 °С. Полимер осаждают гексаном, очищают двойным переосаждением и высушивают в вакууме. Степень превращения 66%.

Поликонденсат на основе 2,2′-дипиридил-4,4′-дикарбонилхлорида и 2,6-диаминопиридина [108]. 2,2′-Дипиридил-4,4′-дикарбонилхлорид (1,4 г; 5 ммоль) добавляют к 10 мл сухого ДМФА и 6 мл N-метилпирролидона в трехгорлой колбе, снабженной холодильником, капельной воронкой и впускным устройством для азота. Смесь, состоящую из 2,6-диаминопиридина (0,55 г; 5 ммоль), триэтиламина (1 г; 10 ммоль) и 10 мл ДМФА, помещают в воронку и прикапывают в колбу в течение 30 мин при перемешивании. Затем реакционную смесь выдерживают 1 ч при температуре 0 °С, 1 ч при 5 °С и 5 ч при комнатной температуре, после чего помещают в метилбутиловый эфир для осаждения слабо-коричневого полимера. Продукт отфильтровывают, экстрагируют в течение 24 ч этанолом и высушивают в вакууме.

ПС с бензоилметилентрифенилфосфорановыми группами [232]. К ПС с фосфиновыми группами (11 г), набухшему в 200 мл ТГФ, добавляют ω-бромацетофенон (3 г; 15 ммоль) и полученную смесь перемешивают 18 ч при комнатной температуре. После удаления растворителя полимер промывают три раза 100 мл ТГФ и один раз 200 мл H_2O. Затем продукт подвергают набуханию в 200 мл ТГФ и прибавляют раствор 10,6 г C_6H_5OK в смеси 300 мл ТГФ и 100 мл H_2O. Полученную смесь перемешивают 16 ч при комнатной температуре, растворитель удаляют, полимер промывают 200 мл ТГФ, H_2O, смесью ТГФ — H_2O (1:1) и высушивают в вакууме при 80 °С.

Поли-*о*-N-акрилоиламинобензойная кислота [204]. Раствор *о*-N-акрилоиламинобензойной кислоты (5 г; 26,2 ммоль) в 100 мл диоксана помещают в круглодонную колбу (250 мл), снабженную обратным холодильником и термометром. В этот раствор добавляют АИБН (0,1 г; 0,608 ммоль) и реакционную смесь нагревают 5 ч на масляной бане при 100 °С и постоянном перемешивании. После этого реакционную смесь помещают в 200 мл петролейного эфира, и выделившийся полимер отфильтровывают. Продукт очищают последовательной обработкой ацетоном, смесью ацетон — H_2O и петролейным эфиром, а затем высушивают в вакууме при 50 °С в течение 24 ч.

Сополимер N-винилбензиласпарагиновой кислоты и ДВБ [12]. Смесь 85 г эфира N-винилбензиласпарагиновой кислоты, 4,5 г технического 55%-го ДВБ, 0,9 г натрийвинилбензолсульфокислоты, 0,9 г АИБН и 400 мл H_2O нагревают до 40—50 °С при перемешивании, затем смешивают со 100 мл 1%-го раствора сульфата алюминия. Далее реакционную смесь нагревают при сильном перемешивании в течение 3 ч при 100 °С и на паровой бане 18 ч без перемешивания. Гранулы промывают последовательно H_2O, ацетоном, снова водой, а затем кипятят с 15%-ой серной кислотой в течение 18 ч в колбе с обратным холодильником.

Поликонденсат на основе биссалицилальдегид-5,5′-сульфона и 4,4′-диаминодифенилметана [201]. Растворы биссалицилальдегид-5,5′-сульфона в ТГФ, содержащем небольшое количество ледяной уксусной кислоты, и 4,4′-диаминодифенилметана в минимальном количестве ледяной уксусной кислоты смешивают в стехиометрическом отношении 2:1 и нагревают на водяной бане. Спустя 5 ч полимерное основание Шиффа отфильтровывают, промывают последовательно этанолом и эфиром, а затем растворяют в ДМФА и переосаждают метанолом.

Поли-N-салицилиденвиниламин [35]. К мелкодисперсной 0,5%-ой водной суспензии салицилового альдегида (0,03 моль), поддерживаемой при pH 10 добавлением карбоната натрия, прибавляют при перемешивании 1%-й водный раствор гидрохлорида ПВА (0,01 моль), нейтрализованного стехиометрическим количеством гидроксида натрия. После добавления нескольких мл полимера начинается выпадение осадка. После 1 ч перемешивания при комнатной температуре этот осадок отфильтровывают, промывают последовательно водой и спиртом, а затем растворяют в сухом диоксане и осаждают диэтиловым эфиром. Степень превращения 95%.

Полиметакроилацетон [153] получают свободнорадикальный полимеризацией метакроилацетона в массе в течение 15 ч при 80 °С в присутствии 1% пероксида бензоила. Полимер растворяют в хлороформе и осаждают эфиром, затем переосаждают метанолом из диоксана. Белый порошок высушивают в вакууме при 40 °С. Степень превращения 80%.

Сополимер изопрена и винилбензилацетилацетона [162]. К 5 г сополимера изопрена и *n*-хлорметилстирола в 45 мл бензола прибавляют ацетилацетонат натрия (0,1 г) в ДМСО (5 мл) со следами NaI в качестве катализатора. В течение 3 ч смесь осторожно подогревают до тех пор, пока раствор не становится нейтральным. Продукт высаживают большим количеством метанола и затем отделяют декантацией. Затем полимер растворяют в бензоле или хлороформе и снова высаживают метанолом с последующей сушкой в вакууме при комнатной температуре.

Поли-*n*-винилбензоилацетон [156]. Мономер (6,5 г; 34,6 ммоль) растворяют в этилацетате (20 г), добавляют АИБН (0,1 г; 0,6 ммоль) и раствор помещают в стеклянную колбу. Колбу заполняют азотом, закрывают тефлоновой крышкой и помещают в баню с силиконовым маслом при 60 °С на 197 ч. Полимер, который отделяется как вязкий слой, распределяют в растворителе энергичным взбалтыванием, и реакционную смесь помещают в 300 мл 95%-го этанола. Полимер отфильтровывают, растворяют в 50 мл ТГФ для получения слабо-желтого раствора и переосаждают 300 мл 95%-го этанола. Выход 6,3 г (97%) после сушки в эксикаторе над осушителем при комнатной температуре.

Сополимер 3-аллилацетилацетона и изопрена [162]. Смесь 3-аллилацетилацетона (2 г) и изопрена (12 г) с АИБН (0,1 г) помещают в колбу (100 мл), снабженную обратным холодильником и впускным устройством для аргона. Колбу нагревают при 60 °С в течение нескольких дней. О степени полимеризации судят по наблюдаемому увеличению вязкости. Полученный продукт представляет собой высоковязкую жидкость с низкой молекулярной массой. Продукт подвергают дальнейшей полимеризации путем УФ-облучения в течение 12 ч. Сырое каучукоподобное вещество очищают промывной смесью метанол — вода и затем сушат до постоянной массы в вакуумном шкафу при 60 °С. Выход составляет около 30%.

ПЭ-пр-полиенаминокетоны [175]. В двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 10 г ПЭ-пр-ПМВК [5% (мас.) привитых фрагментов], 50 мл этилформиата и 200 мл сухого *н*-гептана. При перемешивании добавляют этанольный раствор эквимольного количества метоксида натрия. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч при 55 °С, после чего твердый продукт отфильтровывают, промывают 2—3 раза *н*-гептаном и абсолютным этанолом. После этого продукт помещают в колбу на 500 мл, добавляют 200 мл водного этанола и прикапывают раствор хлоргидрата амина в 50 мл воды. Порошкообразный полимер отфильтровывают, промывают горячим этанолом и высушивают в вакууме.

Сополимер N-акрилоиламинометилхлорацетамида и МБА [788]. 10 г мономера (57 ммоль) и 0,9 г сшивающего агента (6 ммоль) растворяют в ДМФА (50 мл) при 80—90 °С. Добавляют 0,2 г АИБН (0,6 ммоль) и раствор нагревают 0,5 ч. Полимерный гель получается сразу и может использоваться без дальнейшей обработки. Выход 80%.

Поли-4′-винилбензо-18-краун-6 [314] получают свободнорадикальной полимеризацией соответствующего мономера в бензоле при 70 °С с использованием АИБН в качестве инициатора (соотношение АИБН: мономер равно 0,007).

Поликонденсат на основе 5, 7, 12, 14-тетраметил-1, 4, 8, 11-тетраазациклотетрадека-1, 5, 7, 12-тетраена и гексаметилендиизоцианата [387]. К 50 мл хлороформенного раствора тетраазамакроцикла (1 г; 4 ммоль) добавляют гексаметилендиизоцианат (0,67 г; 4 ммоль). Смесь перемешивают при комнатной температуре 48 ч. После охлаждения образовавшийся желтый осадок отфильтровывают, промывают сухим хлороформом, *н*-гексаном, этанолом и высушивают в вакууме. Выход 85%.

Продукт взаимодействия ХМСС и тетра-*п*-аминофенилпорфина [413]. ХМСС (10 г; 0,05 моль Cl) добавляют к раствору тетра-*п*-аминофенилпорфина (1 г; 1,5 ммоль) в 200 мл ДМФА, и реакционную смесь нагревают при 100 °С в течение 2—3 ч при перемешивании. После охлаждения продукт отфильтровывают и промывают ДМФА и 1 н. HCl до получения бесцветного фильтрата. Зеленый полимер, полученный после промывки 0,1 н. NaOH и H_2O, содержит ≈ 6% порфирина.

Лиганды полиядерных комплексов

ПТФЭ-пр-ПСАА [694]. Тионилхлорид (8 мл; 0,07 моль) прикапывают в течение 30 мин к смеси ПТФЭ-пр-ПАК (10 г; 0,014 моль привитых фрагментов) и салициламида (17 г; 0,07 моль) в ксилоле. Затем смесь перемешивают при 90 °С в течение 12 ч. После охлаждения продукт отфильтровывают, промывают три раза ксилолом и высушивают в вакууме при 60 °С. Степень превращения 90%.

ПЭ-пр-полисалицилоилгидразон метилвинилкетона [695] получают прикапыванием спиртового раствора салицилгидразида к спиртовой суспензии ПЭ-пр-ПМВК в мольном соотношении 2:1.

Молекулярные металлохелаты

Хелат Pd^0 с ПЭ-пр-поли-N-акрилоилацетамидом [744]. $PdCl_2$ (0,2 г) растворяют в 20 мл смеси вода — спирт (1:1) в 100 мл колбе и полимерный лиганд (2 г), суспензированный в спирте (20 мл), прибавляют в колбу. Смесь кипятят 12 ч. В конце реакции окраска раствора изменяется от красновато-коричневой до черной. Комплекс отфильтровывают, промывают последовательно водой и спиртом, а затем сушат в вакууме при 50 °С.

Продукт взаимодействия сополимера Ст и 4-метил-4′-винил-

2,2′-дипиридила с *цис*-$Ru(Dipy)_3Cl_2 \cdot 4H_2O$ [570]. Смесь хелатирующего макролиганда (0,175 г) и *цис*-$Ru(Dipy)_3Cl_2 \cdot 4H_2O$ (0,0535 г) обрабатывают в смеси ксилол — *н*-бутанол (1:4) при кипячении (118 °С) в течение 48 ч. После охлаждения растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток экстрагируют хлороформом и затем хлороформ удаляют из экстракта для получения коричневого порошка полимерного комплекса.

Поликонденсат на основе комплекса ацетата палладия с 4,4′-диамино-2,2′-дипиридилом и толуолдиизоцианата [104]. Комплекс ацетата палладия с 4,4′-диамино-2,2′-дипиридилом (1,5 г) растворяют в 5 мл сухого ДМСО и прибавляют толуолдиизоцианат (0,7 г; 4 ммоль) при перемешивании. Реакция является экзотермической и сопровождается быстрым образованием твердого продукта. После 3 ч перемешивания смесь охлаждают, образовавшийся полимер отфильтровывают и промывают последовательно бензолом, ТГФ и этилацетатом.

ПТФЭ-пр-поли(комплекс акрилата никеля с Dipy) [753]. Порошок ПТФЭ облучают на γ-установке с помощью изотопа ^{60}Co на воздухе при 22 °С до дозы 200 кДж/кг. Затем облученный ПТФЭ добавляют к спиртовому раствору комплекса акрилата никеля с Dipy и реакционную смесь кипятят в течение 3 ч. Продукт отфильтровывают, промывают 2—3 раза растворителем и сушат в вакууме при комнатной температуре.

Комплекс Rh(0) с поликонденсатом на основе 2,2′-дипиридил-4,4′-дикарбонилхлорида и 2,6-диаминопиридина [108]. $RhCl_3 \times \times 3H_2O$ (0,39 г; 1,5 ммоль) растворяют в 5 мл этанола в круглодонной колбе (50 мл) и затем нагревают с раствором поликонденсата (0,55 г; 1,35 ммоль) в 10 мл этанола. Реакционную смесь кипятят 1 ч, после чего выдерживают ее при 30 °С в течение 10 ч и при комнатной температуре 5 сут. Окраска раствора при этом изменяется от красной до слабо-желтой. Образовавшийся твердый комплекс трехвалентного родия отфильтровывают, промывают последовательно этанолом, этилацетатом и ацетоном, а затем суспендируют в 10 мл 0,5 М NaOH в метаноле и гидрируют водородом (0,1 МПа) в течение 1 ч при 25 °С.

Внутрикомплексные соединения

Комплекс Cu^{2+} с поли-*о*-изофталоилизофталамидоксимом [231]. Полимерный лиганд (1,78 г) растворяют в 50 мл N-метилпирролидона и к этому раствору добавляют раствор ацетата меди (2,54 г) в 15 мл 25%-го гидроксида аммония. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 5 ч, а затем к ней приливают избыток метанола для осаждения комплекса. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и метанолом, высушивают при 90 °С. Выход 1,65 г.

Хелат Ni^{2+} с ПЭ-пр-полиакрилоилацетальдегидом [594]. Смесь ПЭ-пр-полинатриевой соли акрилоилацетальдегида (10 г; 0,01 моль привитых фрагментов) и ацетата никеля (25 г; 0,1 моль)

в 200 мл метанола перемешивают в течение 1 ч при 50 °С. Полученный продукт отфильтровывают, промывают три раза горячим метанолом и высушивают в вакууме при 50 °С.

Комплекс Cu^{2+} с поли-α-хлоракрилгидроксамовой кислотой [290]. Полимер растворяют в 100 мл циклогексанона и полученный раствор прибавляют к водному раствору ацетата меди при 40 °С и перемешивании. Затем реакционную смесь выдерживают при этой температуре в течение 50 ч и помещают в избыток воды. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают в вакууме.

Продукт взаимодействия ССДВБ, содержащего асас-группы, с $Ni(en)_2Cl_2$ [178]. Шарики ССДВБ, содержащего асас-группы (2 г), подвергают набуханию в течение 2 ч в ТГФ, а затем кипятят с $Ni(en)_2C_2$ (2,5 г) в 80 мл метанола в присутствии 7—8 капель пиридина в течение 24 ч. Коричнево-красные шарики отфильтровывают в атмосфере азота, промывают дихлорметаном и высушивают в вакууме.

Полимер на основе бис[3-(2′-пирролилметиленимино)пропен-1]-меди (II) [648] получают свободнорадикальной полимеризацией соответствующего МХМ при 70 °С в запаянной ампуле в присутствии АИБН в качестве инициатора. После реакции реакционную смесь помещают в диэтиловый эфир, осадок отфильтровывают и высушивают в вакууме. Продукт очищают в аппарате Сокслета для удаления непрореагировавшего МХМ с помощью ТГФ.

Продукт взаимодействия хлоридов металлов, бензила и 1,6-диаминогексана [660]. Бензил, 1,6-диаминогексан и MCl_2 (M = Cu, Ni, Co) в мольном соотношении 1:1:0,2 обрабатывают при 120 °С в течение 3 ч. Затем реакционную смесь вакуумируют при 100 °С в течение 20 ч для удаления образовавшейся в результате реакции воды. Продукт очищают переосаждением из бензольных или толуольных растворов *н*-гептаном.

Хелаты меди, никеля и кобальта с поликонденсатом на основе формальдегида и 3-карбокси-4-гидроксиацетофенона [199]. Водный раствор (100 мл) гидроксида натрия (1,5 моль) прикапывают к энергично перемешиваемой суспензии поликонденсата (28,8 г; 0,15 моль) в смеси этанол — ацетон (1:1) при комнатной температуре. Если во время нейтрализации появляются твердые частички, то для их растворения добавляют небольшое количество воды. Образовавшийся раствор разбавляют водой в 1,5 раза и к нему прикапывают водный раствор соответствующего ацетата металла. Полученный осадок выдерживают при комнатной температуре в течение 3 ч и затем отфильтровывают, промывают водой, этанолом и высушивают на воздухе.

Комплексы меди, никеля и кобальта с поликонденсатом на основе метиленбиссалицилальдегида и диаминов [254]. Поликонденсат (10 ммоль) растворяют в ДМФА (100 мл) при 100 °С и перемешивании, добавляют к полученному раствору твердый ацетат натрия (20 ммоль) и ацетат соответствующего металла (10 ммоль), растворенный в 100 мл ДМФА. Комплекс осаждается

в течение 30 мин. Температуру реакционной смеси поддерживают постоянной — 100 °С в течение 24 ч, затем охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают ДМФА и водой, обрабатывают метанолом в аппарате Сокслета в течение 24 ч и сушат в вакууме при 105 °С.

ПЭ-пр-полиметакроилацетофенонат палладия (II) [14]. Порошок ПЭ облучают на γ-установке с помощью изотопа ^{60}Co на воздухе при 22 °С до дозы 200 кДж/кг. Затем облученный ПЭ добавляют к этилацетатному раствору метакроилацетофеноната палладия и реакционную смесь кипятят в течение 3 ч. Полученный продукт отфильтровывают, промывают этилацетатом и сушат в вакууме при комнатной температуре.

Продукт взаимодействия ацетата кобальта, поливинилбензилсалицилового альдегида и N-салицилиден-1,2-диамино-1,2-динитрилоэтилена [926а]. Поливинилбензилсалициловый альдегид (0,2 г; 0,11 ммоль салицилальдегидных групп) помещают в горячий раствор N-салицилиден-1,2-диамино-1,2-динитрилоэтилена (0,16 г; 0,75 ммоль) в 30 мл смеси этанол — ледяная уксусная кислота (3:1). После прибавления суспензии ацетата кобальта (0,2 г; 0,8 ммоль) в 30 мл горячей смеси этанол — ледяная уксусная кислота (3:1) полученный раствор кипятят 8 ч. Темно-синий осадок отфильтровывают, промывают последовательно этанолом, горячим ДМФА и ацетоном, а затем высушивают в вакууме при 80 °С. Выход 0,2 г.

Хелат никеля(II) с поликонденсатом на основе резацитофенона и формальдегида [188]. Поликонденсат (3,249 г; 0,02 моль) растворяют в 80 мл ТГФ, pH раствора доводят до 7 с помощью разбавленного раствора гидроксида аммония и затем прикапывают водный раствор (50 мл) ацетата никеля (3,48 г; 0,014 моль) при постоянном перемешивании. Реакционную смесь оставляют на 24 ч, выделившийся зеленый продукт отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, этанолом и высушивают при 60 °С.

Продукт взаимодействия ХМСС и $Ni(acac)_2$ [617]. К суспензии ХМСС в ДМФА прикапывают раствор $Ni(acac)_2$, полученную смесь кипятят 18 ч при 90 °С в присутствии небольшого количества KI, полученный продукт отфильтровывают, промывают ДМФА и высушивают в вакууме.

Хелат Mn^{2+} с поликонденсатом на основе метиленбиссалицилальдегида и диаминов [247]. Поликонденсат растворяют в ДМФА и к полученному раствору прикапывают раствор ацетилацетоната марганца в ДМФА. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ДМФА и высушивают в вакууме.

Продукт взаимодействия ацетатов металлов, диаминов и 1,4-дигидроксиантрахинона [285]. Раствор, содержащий ацетат двухвалентного металла (Mn, Co, Ni, Cu, Zn), 1,4-дигидроксиантрахинон и диамин, кипятят 6 ч, растворитель удаляют, про-

дукт нагревают до 190 °C в течение 6 ч, обрабатывают ДМФА для удаления примесей и высушивают в вакууме.

Макроциклические комплексы

Сополимер *п*-акрилоиламинофенилтри-*п*-аминофенилпорфирината марганца ацетата и 4-ВП [652] получают сополимеризацией исходных мономеров при 60 °C в течение 3 ч в атмосфере аргона в присутствии АИБН в качестве инициатора. Выделение сополимера осуществляют обычными методами.

Полиоктацианофталоцианин меди (II) [31]. Хлорид меди (0,374 г; 1,32 ммоль); 1,2,4,5-тетрацианобензол (0,991 г; 5,56 ммоль) и 1-метил-2-пирролидон (10 мл) помещают в трехгорлую колбу, снабженную холодильником и термометром. Смесь нагревают с перемешиванием при 145—160 °C в течение 2 ч. Теплую смесь отфильтровывают при пониженном давлении для получения темно-синего порошка, который затем обрабатывают 30 мл безводного ТГФ и высушивают в атмосфере аргона. Получают 0,579 г продукта (выход 53,7%).

Продукт взаимодействия ПЭ-пр-ПХМС и Co^{2+}-протопорфирина-IX [612] получают взаимодействием исходных компонентов в ДМФА в присутствии триэтиламина. Степень превращения 25%.

Сополимер гемина и ВПр [651] получают сополимеризацией мономеров под действием γ-облучения изотопа ^{60}Co.

Продукт взаимодействия ПХМС и тетракис(4-гидроксифенокси)-фталоцианина цинка(II) [607] получают взаимодействием исходных компонентов в присутствии метоксида натрия. Степень превращения 42%.

Сополимер Ст и диметилового эфира гемина [649] получают свободнорадикальной сополимеризацией мономеров в пиридине при 85 °C в присутствии АИБН в качестве инициатора.

Полиядерные металлохелаты

Хелат кобальта(II) с ПЭ-пр-ПСАА [175]. Спиртовой раствор (50 мл) ацетата кобальта (2,5 г; 0,01 моль) прикапывают в течение 30 мин к спиртовой суспензии полимерного лиганда (2 г; 0,001 моль привитых фрагментов). После этого реакционную смесь кипятят в течение 1 ч, охлаждают, полученный продукт отфильтровывают, промывают три раза горячим метанолом и высушивают в вакууме при комнатной температуре.

Гетерометаллический комплекс на основе тетрахлорида титана, закрепленного на ПЭ-пр-ПАА, и N,N′-бисбензоилацетальдегид-этилендиамината меди(II) [699]. Тетрахлорид титана, закрепленный на ПЭ-пр-ПАА (2 г; 0,4 ммоль титана), и енаминокетонат меди (0,15 г; 0,4 ммоль меди) перемешивают в бензоле (100 мл) в течение 2 ч при комнатной температуре. Полученный продукт

отфильтровывают, промывают 2—3 раза бензолом и высушивают в вакууме при комнатной температуре.

Гетерометаллический комплекс никеля(II) и титана(IV) с ПЭ-пр-полисалицилоилгидразоном метилвинилкетона [695]. К суспензии полимерного лиганда в этаноле прикапывают в течение 1 ч спиртовый раствор ацетата никеля в мольном соотношении 1:10 (привитые фрагменты : соединение металла), полученную реакционную смесь кипятят еще 1 ч, продукт отфильтровывают, промывают 2—3 раза горячим этанолом и высушивают в вакууме. Моноядерный комплекс никеля помещают в колбу на 100 мл, приливают 50 мл бензола и прикапывают бензольный раствор тетрахлорида титана в течение 1 ч, после этого реакционную смесь перемешивают еще 2 ч при комнатной температуре, осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза бензолом для удаления непрореагировавшего тетрахлорида титана и высушивают в вакууме при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный фактический материал убедительно свидетельствует о том, что в настоящее время, в основном, сформировалась на стыке химии координационных и высокомолекулярных соединений новая ветвь науки — химия макромолекулярных металлохелатов. Она оперирует собственными объектами, базируется на своих конструктивных принципах и методологических подходах. Разработаны привлекательные и надежные химические пути синтеза макромолекулярных металлохелатов — практически всех аналогов, известных в химии низкомолекулярных соединений.

Развитию химии ММХ, безусловно, способствуют полезные выходы синтезируемых соединений в смежные области и в особой мере — в катализ, в создание композиционных и биологически активных материалов.

Можно с уверенностью утверждать, что современный этап развития ММХ достиг своего апогея как в накоплении экспериментальных фактов, так и в их теоретическом осмыслении и обобщении, в эту область науки вовлекаются все большие группы исследователей.

Из наиболее существенных, на наш взгляд, проблем в химии ММХ отметим следующие. Поиск большей «точности» направленного синтеза как макролигандов, так и хелатных узлов с контролируемой гибкостью (со)полимерной цепи, позволяющей конструировать ненапряженные металлоциклы. В этой связи важна структурная однородность ММХ, отсутствие функциональных групп, способных образовывать координационные центры иной структуры. В особой мере это относится к получению стереорегулярных, альтернантных и оптически активных (со)полимеров. Представляется важной разработка ММХ, хелатные центры которых включают нетрадиционные гетероатомы, включение в круг ММХ новых типов неорганических и природных полимеров. Будет продолжаться оптимизация методов синтеза ММХ путем сокращения числа стадий их синтеза (например, путем совмещения синтеза ХМЛ и макрохелата на его основе и т. п.).

На нынешнем уровне наибольшего внимания заслуживает четкое выявление специфики высокомолекулярных хелатирующих лигандов, их цепочечной природы, тех превращений, которые они претерпевают в ходе хелатообразования. Это обусловлено тем, что в ходе синтеза ММХ такой лиганд испытывает сложную реорганизацию, вызванную вращением всех участков исходной и прореагировавшей цепи. Его конформация и различные равновесия в растворах (ионные, таутомерные и др.) зависят от природы растворителя, pH, температуры; степени превращения функциональных групп и т. п. Эти факторы вкупе со структурой функционального узла, природой соединительного мостика между хелатирующим фрагментом и полимерной цепью, ее жесткостью оказывают решающее влияние на характеристики обра-

зующегося металлохелата, изменение длин связей и, в большей степени, на искажение валентных углов.

Особый интерес вызывает выявление изменений в ММХ при фазовых переходах макролигандов, «подстройки» локального хелатообразующего фрагмента и связанных с ней энергетических затрат.

Очевидно, что успешное изучение процессов хелатообразования в таких системах возможно лишь при сопоставительном анализе хелатных эффектов, констант устойчивости и строения металлоцентров, их структурной организации и топохимии. Вероятно, в самом ближайшем будущем следует ожидать значительного прогресса в этих направлениях исследований. Это же относится и к нетрадиционным методам получения ММХ, включая электро-, фото-, механохимический и радиационный способы инициирования полимеризации соответствующих макролигандов с последующими полимераналогичными превращениями с участием MX_n. Ждут своего дальнейшего развития и прямые методы синтеза ММХ — полимеризация, сополимеризация, прививочная полимеризация и поликонденсация металломономеров хелатного типа.

В недалеком будущем, как нам представляется, особое развитие получит химия поли- и гетероядерных ММХ, в частности, в плане выявления роли полимерной цепи в осуществлении взаимодействий металл — металл. Возможно, эти подходы станут перспективными и в создании органических и молекулярных ферромагнетиков — металлоорганических полимеров с особой структурной организацией [968]. Из других проблем, решение которых имело бы значительные социальные последствия, вычленим комплексную задачу концентрирования и селективного разделения (в гидрометаллургии, аналитической химии, афинной хроматографии, разделении энантиомеров и др.). В последние годы макромолекулярные лиганды и хелаты успешно применяются и для этих целей. Здесь также накоплен огромный фактический материал, который до сих пор не систематизирован.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Байлор Дж.*// Металлоорганические полимеры: / Под ред. Ч. Карраера, Дж. Шитса, Ч. Питтмена. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. С. 315—322.
2. *Marvel C. S., Tarkoy N.*// J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. N 22. P. 6000—6002; 1958. V. 80. N 4. P. 832—835.
3. *Goodwin H. A., Bailar J. C.*// Ibid. 1961. V. 83. N 5. P. 2467—2471.
4. *Millar J. R.*// Chem. and Ind. 1957. N 5. P. 606—612.
5. *Помогайло А. Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
6. *Хартли Ф.* Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ./Под ред. А. Д. Помогайло, М.: Мир, 1989. 360 с.
7. *Kaneko M., Yamada A.*//Adv. Polym. Sci. 1984. V. 55. P. 2—47.
8. *Салдадзе К. М., Копылова — Валова В. Д.* Комплексообразующие ионнты. М.: Химия, 1980. 336 с.
9. *Мясоедова Г. В., Саввин С. Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
10. *Myasoedova G. V., Savvin S. B.*// CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 1986. V. 17. N 1. P. 1—63.
11. *Sahni S. K., Reedijk J.*// Coord. Chem. Rev. 1984. V. 59. P. 1—139.
12. *Херинг Р.* Комплексообразующие иониты: Пер. с нем. М.: Мир, 1971. 263 с.
13. *Pomogailo A. D., Uflyand I. E.*// J. Mol. Catal. 1989. V. 55. N 1—3. P. 429—440.
14. *Uflyand I. E., Pomogailo A. D.*// Ibid. P. 302—310.
15. *Kaneko M., Tsuchida E.*// J. Polym. Sci.: Macromol. Rev. 1981. V. 16. P. 397—522.
16. *Копылова В. Д., Астанина А. Н.* Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. 192 с.
17. *Chauvin Y., Commereuc D., Dawans F.*// Progr. Polym. Sci. 1977. V. 5. P. 95—226.
18. *Помогайло А. Д., Савостьянов В. С.* Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
19. *Uflyand I. E., Pomogailo A. D.*// J. Coord. Chem. Sect. B. 1991. In press.
20. *Warshawsky A.*// Ion exchange and solvent extraction / J. A. Marinsky, Y. Marcus. N. Y.: Marcell Dekker, 1981. P. 229—310.
21. *Warshawsky A.*// Syntheses and separations using functional polymers / D. C. Sherrington, P. Hodge. Chichester: J. Wiley and Sons, 1988. P. 325—386.
22. *Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е.*// Координац. химия. 1988. Т. 14. № 2. С. 147—175.
23. *Pomogailo A. D., Uflyand I. E.*// Adv. Polym. Sci. 1990. V. 97. P. 61—105.
24. *Davydova S. L., Plate N. A.* // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 16. N 3. P. 195—225.
25. *Давыдова С. Л., Барабанов В. А.*// Координац. химия. 1980. Т. 6. № 6. С. 823—855.
26. *Shirai H.*// Chem. Ind. (Japan). 1989. V. 40. N 1. P. 74—84.
27. *Pomogailo A. D., Uflyand I. E.*//Plat. Met. Rev. 1975. V. 16. N 3. P. 185—191.
28. *Матвеева Н. Г.*// Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1100—1118.
29. *Виноградова С. В., Виноградова О. В.*// Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. В. В. Коршака. М.: Наука, 1980. С. 10—42.
30. *Коршак В. В.* Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965. 414 с.
31. *Wöhrle D.*// Adv. Polym. Sci. 1983. V. 50. P. 45—134.
32. *Tsuchida E., Nishide H.*// Ibid. 1977. V. 24. P. 1—87.
33. *Dawydoff W.*// Faserforsch. und Textiltechn. 1974. Bd. 25. N 4. S. 450—459; N 11. S. 499—512; 1976. Bd. 27. N 1. S. 33—45; N 4. S. 189—201; 1978. Bd. 29. N 5. S. 343—351; N 8. S. 559—567. Acta polymerica. 1979. Bd. 30. N 3. S. 119—128.
34. *Dey A. K.*// J. Indian Chem. Soc. 1986. V. 63. N 4. P. 357—370.
35. *Teyssie P.*// Chimia. 1966. V. 20. N 2. P. 45—50.
36. *Яцимирский К. Б.*// Теорет. и эксп. химия. 1980. Т. 16. № 1. С. 34—40.

37. *Дашевский В. Г., Баранов А. П., Кабачник М. И.*// Успехи химии. 1983. Т. 52, № 2. С. 268–293.
38. *Constable E. C.*// Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1986. V. 30. P. 69—121.
39. *Christensen J. J., Izatt R. M.* Handbook of Metal-Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities, 3rd ed. N. Y.: Marcell Dekker, 1983. 324 p.
40. *Школьникова Л. М., Порай-Кошиц М. А.*// Итоги науки и техники. Кристаллохимия. Т. 16. М.: ВИНИТИ, 1982. С. 117—232.
41. *Kawaguchy S.*// Coord. Chem. Rev. 1986. V. 70. P. 51—96.
42. *Полыванова Т. М., Порай-Кошиц М. А.*// Итоги науки и техники. Кристаллохимия. Т. 18. М.: ВИНИТИ, 1984. С. 64—274.
43. *Radanovic D. J.*// Coord. Chem. Rev. 1984. V. 54. P. 159—261.
44. *Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
45. Неорганическая биохимия: Под ред. Г. Эйнгорн. Пер. с англ./ Под ред. М. Е. Вольпина и К. Б. Яцимирского. М.: Мир, 1978. Т. 1. 711 с.; Т. 2. 736 с.
46. *Hartley F. R.*// Coord. Chem. Rev. 1985. V. 67. P. 1—108.
47. *Siegel H., Martin R. B.*// Chem. Rev. 1982. V. 82. N 4. P. 385—401.
48. *Pettit L. D., Bezer M.*// Coord. Chem. Rev. 1985. V. 61. N 1. P. 97—114.
49. *Holm R. H., Everett G. M., Chakravorty A.*// Progr. Inorg. Chem. 1966. V. 7. P. 83—166.
50. *Holm R. H., O'Connor M. J.*//Ibid. 1971. V. 14. P. 241—429.
51. *Hobday M. D., Smith T. D.*// Coord. Chem. Rev. 1973. V. 9. N 3/4. P. 311—337.
52. *Панова Г. В., Викулова Н. К., Потапов В. М.*// Успехи химии. 1980. Т. 49. № 7. С. 1234—1259.
53. *Коган В. А., Зеленцов В. В., Гэрбэлэу Н. В., Луков В. В.*// Ж. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 11. С. 2831—2843.
54. *Умланд Ф., Янсен А., Тирин Д.* Комплексные соединения в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 531 с.
55. *Беднягина И. П., Постовский И. Я., Гарновский А. Д., Осипов О. А.*// Успехи химии. 1975. Т. 44. № 6. С. 1052—1083.
56. *Kawamura Y., Ohna-Nishiguchi H., Kamauchi J., Deguchi Y.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. N 6. P. 1441—1445.
57. *Липунова Г. Н., Сигейкин Г. И., Беднягина И. П., Гарновский А. Д.*//Изв. Сев.-Кавк. научного центра высшей школы. Ест. науки. 1986. № 4. С. 65—78.
58. *Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д.* Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. 256 с.
59. *Березин Б. Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с.
60. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н. С. Ениколопова. М.: Наука, 1985. 333 с.
61. *Смит К. М* // Общая органическая химия: / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, П. Т. Сэммса. Т. 8. Пер. с англ./ Под ред. Н. К. Кочеткова. М.: Химия, 1985. С. 388—415.
62. *Хираока М.* Краун-соединения: Пер. с англ./ Под ред. Н. М. Эмануэля. М.: Мир, 1986. 363 с.
63. Химия комплексов «гость — хозяин»: Под ред. Ф. Фёгтле, Э. Вебера. Пер. с нем./ Под ред. В. В. Сергиевского. М.: Мир, 1988. 511 с.
64. *Bunzli J. C. G., Wessner D.*// Coord. Chem. Rev. 1984. V. 60. P. 191—253.
65. *Omae Iwao.* Organometallic intramolecular- coordination compounds. Amsterdam. Elsevier, 1986. 402 p.
66. *Рыбинская М. И., Кривых В. В.*// Успехи химии. 1984. Т. 53. № 5. С. 825—852.
67. *Коган В. А., Зеленцов В. В., Осипов О. А., Бурлов А. С.*// Там же 1979. Т. 48. № 7. С. 1208—1232.
68. *Sinn E., Harris C. M.*// Coord. Chem. Rev. 1969. V. 4. P. 391—422.
69. *Zanello P., Tamburini S., Vigato P. A., Mazzochin G. A.*// Ibid. 1987. V. 77. P. 165—273.
70. *Cheeseman T. P., Hall D., Waters T. N.*// J. Chem. Soc. A. 1966. N 6. P. 685—695.
71. *Fackler J. P. Jr., Holah D. G., Buchingham D. A., Henry J. T.*// Inorg. Chem. 1965. V. 4. N 4. P. 920—927.
72. *Bullen G. J., Mason R., Pauling P.*// Nature. 1961. V. 189. P. 291—295; Inorg. Chem. 1965. V. 4. N 2. P. 456—465.

73. Дипольные моменты в химии комплексных соединений / *Осипов О. А., Гарновский А. Д, Минкин В. И. и др.*-Ростов-на-Дону: Изд-во ун-та, 1976. 224 с.
74. *Barkigia K. M., Fajer J., Adler A. D., Williams G. J. B.*// Inorg. Chem. 1980. V. 19. N 7. P. 2057—2061.
75. *Уфлянд И. Е., Рябухин Ю. И., Высоцкий Б. Д. и др.*// Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 7. С. 922—927.
76. *Ениколопян Н. С., Бочкин А. М., Помогайло А. Д. и др.*// Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 1. С. 95—100.
77. *Гарновский А. Д., Садименко А. П., Осипов О. А., Цинцадзе Г. В.* Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов-на-Дону: Изд-во ун-та, 1986. 272 с.
78. *More W. E., Amman D., Bissig R.*// Progr. Macrocycl. Chem./ Izatt R. N., Christensen J. J. N. Y.: Wiley, 1979. V. 1. P. 2—36.
79. *Pearson R. G.*// J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. N 22. P. 3533—3539.
80. *Хартли Ф., Бёргес К., Олкок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
81. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах: Пер. с англ./ Под ред. Д. И. Ребчикова. М.: Мир, 1965. 564 с.
82. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 376 с.
83. *Warshawsky A.*// Angew. Makromol. Chem. 1982. Bd. 109/110. S. 171—196.
84. *Sillen L. G., Martell A. E.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes. L.: The Chemical Society Press, 1964, 1971.
85. *Яцимирский К. Б., Васильев В. П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
86. *Warshawsky A.*// Ion Exchange: Science and Technology/A. E. Rodriges. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ. 1986. P. 67—115.
87. *Irving H., Williams R. J. P.*// J. Chem. Soc. 1953. N 10. P. 3192—3210; Nature. 1948. V. 162. P. 146—151.
88. *Schwarzenbach G.*// Helv. chim. acta. 1952. Bd. 35. N 11. S. 2344—2352.
89. *Myers R. T.*// Inorg. Chem. 1978. V. 17. N 4. P. 952—959.
90. *Chung C. S.*// J. Chem. Educ. 1984. V. 61. N 12. P. 1062—1064.
91. *Smith R. M., Martell A. E.* Critical stability constants. Vol. 2. N.Y.: Plenum Press, 1975. 415 p.
92. *Chung C. S.*// Inorg. Chem. 1979. V. 18. N 5. P. 1321—1331.
93. *Cabbiness D. K., Margerum D. W.*// J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. N 23. P. 6540—6541.
94. *Hinz F. P., Margerum D. W.*// Ibid. 1974. V. 96. N 17. P. 4993—4997.
95. *Anichini A., Fabbrizzi L., Paoletti P., Clay R. M.*// J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. N 6. P. 577—582.
96. *Kodama M., Kimura E.*// Ibid. 1978. N 11. P. 1081—1085.
97. *Dei D., Gori R.*// Inorg. Chim. Acta. 1975. V. 14. N 1. P. 157—162.
98. *Hasegawa E., Kanayama T., Tsuchida E.*// Biopolymers. 1978. V. 17. N 3. P. 651—653.
99. *Ергожин Е. Е., Иманбекова С. С.*// Тр. Ин-та хим. наук АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1979. Т. 49. С. 57.
100. *Ghedini N., Casa C. D., Bizzarri P. C., Ferruti P.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1984. Bd. 5. N 3. S. 181—186.
101. *Hodgkin J. H.*// Chem. and Ind. 1979. N 1. P. 153—156.
102. *Newkome G. R., Yoneda A.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1983. Bd. 4. N 8. P. 575—581.
103. *Ghosh P. K., Spiro T. G.*// J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. N 17. P. 5543—5549.
104. *Zhang K., Neckers D. C.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. N 11. P. 3115—3127.
105. *Furue M., Sumi K., Nozakura S. I.*// J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1982. V. 20. N 6. P. 291—295.
106. *Kuntz M. E.*// Bull. Soc. chim. France. 1971. N 10. P. 3805—3809.
107. *Kurita K., Williams R. L.*// ACS Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap. 1973. V. 33. N 1. P. 177—178.

108. *Wang Yu-Pei, Neckers D. C.*// React. Polym. 1985. V. 3. N 3. P. 181—189; 191—198.
109. *Tsuchida E., Nishide H., Shimidzu N. e.a.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1981. Bd. 2. P. 621—626.
110. *Nishide H., Shimidzu N., Tsuchida E.*// J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. N 12. P. 4161—4169.
111. *Card R. J., Neckers D. C.*// J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 23. P. 7733—7734; Inorg. Chem. 1978. V. 17. N 9. P. 2345—2349.
112. *Kaneko M., Nemoto S., Yamada A., Kurimura Y.*// Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 44. N 2. P. L289—L290.
113. *Drago R. S., Nyberg E. D., El A'mma A. G.*// Inorg. Chem. 1981. V. 20. N 8. P. 2461—2466.
114. *Green B. R., Jaskulla E.*// Ion Exchange Technology / D. Naden Streat. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1984. P. 490—499.
115. *Rebek J., Ganina F.*// J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 11. P. 3453—3455.
116. *Шамшинова В. В., Кокорин А. И., Колосова Е. М., Ярославов А. А.*// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2701—2705.
117. *Elman B., Moberg C.*// J. Organometal. Chem. 1985. V. 294. N 1. P. 117—122.
118. *Koozemond D. A., den Hond F., Veldhuis J.B.J. e.a.*// Eur. Polym. J. 1988. V. 24. N 9. P. 867—872.
119. *Siegl W. O.*//Chem. and Ind. 1981. N 2. P. 291—292.
120. *Geckeler K., Lange G., Eberhardt H., Bayer E.*// Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. N 7. P. 1883—1905.
121. *Valera N. S., Hendricker D. G.*// Polymer. 1981. V. 22. N 8. P. 1007—1009.
122. *Kaeriyama K., Rokusha T., Naomi K.*// J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. N 10. P. 3075—3080.
123. *Melby L. R.*// J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 14. P. 4044—4051.
124. *Svec F., Kalalova E., Kalal J.*// Angew. Makromol. Chem. 1985. Bd. 136. S. 183—192.
125. *Kalalova E., Kalal J., Svec F.*// Europ. Polym. J. 1977. V. 13. N 1. P. 287—293.
126. *Калалова Э., Популова О.*// Ж. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 12. С. 3145—3152.
127. *Kalalova E., Kalal J., Svec F.*// Angew. Makromol. Chem. 1976. Bd. 54. S. 141—149.
128. *Kalalova E., Populova O., Stokrova S., Stopka P.*// Collect. Czech. Chem. Commun. 1983. V. 48. N 7. P. 2021—2027.
129. *Shambhu M. B., Theodorakis M. C., Digenis G. A.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. N 3. P. 525—531.
130. *Dixit D. M., Leznoff C. C.*// Isr. J. Chem. 1979. V. 17. N 2. P. 248—252.
131. *Otaigbe J.O.E., Banks R. E., Smith S.*// Brit. Polym. J. 1988. V. 20. N 1. P. 53—59.
132. *Egawa H., Saeki H.*// Kogyo Kagaku Zasshi. 1971. V. 74. P. 772—775.
133. *Egawa H., Sugahara K.*// Ibid. 1971. V. 74. P. 1026—1029.
134. *Maeda H., Egawa H.*// J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 2281—2287.
135. *Maeda H., Egawa H.*// Ibid. 1987. V. 33. N 5. P. 1275—1281.
136. *Egawa H., Takahara M.*// J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1973. V. 9. P. 1786—1791.
137. *Warshawsky A., Deshe A., Rossey G., Patchornik A.*// React. Polym. 1984. V. 2. N 4. P. 301—314.
138. *Egawa H., Nonaka T., Maeda H.*// J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1979. N 12. P. 1756—1759.
139. *Drago R. S., Gaul J. H.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. N 17. P. 746—747.
140. *Drago R. S., Gaul J. H., Zombeck A., Straub D. K.*// J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. N 3. P. 1033—1038.
141. *Tkatchenko I.*// Compt. Rend. Acad. Sci. 1976. V. C282. N 1. P. 229—233.
142. *Pittmann C.U.Jr., Hirao A.*// J. Org. Chem. 1978. V. 43. N 4. P. 640—646.
143. *Kiji J., Kadoi S., Furukawa J.*// Angew. Makromol. Chem. 1975. Bd. 46. S. 163—169
144. *Kiji J., Inaba M.*// Ibid. 1977. Bd. 65. S. 237—241.
145. *Barker H., Garnett J. L., Levot R., Long M. A.*// J. Macromol. Sci. 1978. V. A12. N 2. P. 261—273.

146. *Wilson M. E., Nuzzo R. D., Whitesides G. M.*// J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 7. P. 2269—2274.
147. *Dumont M., Poulin J.-C., Dang T.-P., Kagan H. B.*// Ibid. 1973. V. 95. N 25. P. 8295—8299.
148. *Takaishi N., Imai H., Bertelo C. A., Stille J. K.*// Ibid. 1976. V. 98. N 17. P. 5400—5402, 1978. V. 100. N 1. P. 264—268.
149. *Danusso F., Ferruti P.*// Polymer. 1970. V. 11. N 1. P. 88—92.
150. *Danusso F., Ferruti P., Ferroni G.*// Chim. Ind. (Milan). 1967. V. 49. N 1. P. 271—275.
151. *Barbucci R., Casolaro M., Ferruti P. e.a.*// Macromolecules. 1981. V. 14. N 4. P. 1203—1209.
152. *Teyssie M. T., Teyssie P.*// J. Polym Sci. 1961. V. 50. P. 253—264.
153. *Teyssie P.*// Makromol. Chem. 1963. Bd. 66 S. 133—141.
154. *Brito H., Brito V., Springer J.*//Makromol. Chem. 1977. Bd. 178. S. 2507—2514.
155. *Degeiso R. G., Donaruma L. G., Tomic E. A.*// J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 77. N 6. P. 1515—1521.
156. *Chapin E. C., Twohig E. F., Keys L. D., Gorski K. M.*// Ibid. 1982. V. 27. N 3. P. 811—820.
157. *Fritz H. P., David P.*// Z. Naturforsch. 1988. Bd. 43B. N 6. S. 671—676.
158. *Linden G. L., Farona M. F.*// J. Catal. 1977. V. 48. N 2. P. 284—287.
159. *Otsu T., Kogyo M.*// Kogyo Kagaku Zasshi. 1968. V. 71. P. 2041—2044.
160. *Копейкин В. В., Панарин Е. Ф., Милевская И. С., Реди Н. С.*// Высокомол. соед. 1977. Т. 19А. № 5. С. 861—866.
161. *Despic A. R., Kosanovic D. J.*// Makromol. Chem. 1959. Bd. 29. S. 151—155.
162. *Yeh H. C., Eichinger B. E., Andersen N. H.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. N 9. P. 2575—2602.
163. *Nose Y., Hatano M., Kambara S.*// Makromol. Chem. 1966. Bd. 98. S. 136—147.
164. *Давыдова С. Л., Платэ Н. А., Кукина Е. В., Каргин В. А.*// Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 2. С. 378—381.
165. *Давыдова С. Л., Рашидова С. Ш., Платэ Н. А.*// Высокомол. соед. 1967. Т. 9А. № 1. С. 150—156.
166. *Давыдова С. Л., Барабанов В. А., Добровольская Н. В., Платэ Н. А.*// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 475—476.
167. *Cairns T. L., Engelhardt V. A., Forschey W. O.*// J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 22. P. 4663—4671.
168. *Ueba Y., Banks E., Okamoto Y.*// J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. N 9. P. 2007—2017.
169. *Philipps H. H., Kinstle J. F., Adcock J. L.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. N 1. P. 175—194.
170. *Marmor S., Kidano G.*// Polym. Bull. 1978. V. 1. N 2. P. 239—242.
171. *Huang S. J., Wang I. F.*// ACS Polym. Prepr. 1983. V. 24. N 2. P. 320—321.
172. *Berninger C. J., Degeiso R. C., Donaruma L. G. e. a.*// J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. N 5. P. 1797—1801.
173. *Staudinger H., Häberle M.*// Angew. Chem. 1953. Bd. 64. S. 532—533; Makromol. Chem. 1953. Bd. 52. S. 52—75.
174. *Hoeschele G. K., Andelman J. B., Gregor H. P.*// J. Phys. Chem. 1958. V. 62. N 10. P. 1239—1244.
175. *Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е., Голубева Н. Д.*// Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 6. С. 1404—1410.
176. *Bhaduri S., Ghosh A., Khwaja H.*// J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 3.
177. *Bhaduri S., Ghosh A., Khanwalkar V., Khwaja H.*// J. Indian Chem. Soc. 1980. V. A19. N 2. P. 362—363; Indian J. Chem. 1980. V. A4. N 2. P. 362—365.
178. *Bhaduri S., Khwaja H., Khanwalkar V.*// J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. N 2. P. 445—450.
179. *Iwamoto N., Eichinger B. E., Andersen N. H.*// Rubber Chem. and Technol. 1984. V. 57. N 5. P. 944—958.
180. *Ying-Pei Ning, Marks J. E., Iwamoto N., Eichinger B. E.*// Macromolecules. 1985. V. 18. N 1. P. 55—57.
181. *Samarakandy A. R., Chatterjee N., Eichinger B. E.*// ACS Polym. Prepr. 1985 V. 26. N 2. P. 50.

182. *Помогайло А. Д., Лисицкая А. П., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С.//* Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: Изд-во ИК СО АН СССР, 1977. С. 35—38.
183. *Holtschmidt H.//* Makromol. Chem. 1954. Bd. 13. S. 141—170.
184. *Ueba Y., Zhu K. J., Banks E., Okamoto Y.//* J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. N 5. P. 1271—1278.
185. *Patel M. N., Patel R. S., Patel K. P.//* Indian J. Chem. 1980. V. A19. N 3. P. 635—641.
186. *Patel M. N., Patel J. B.//* Ibid. 1980. V. A19. N 10. P. 1033—1035.
187. *Kapadia R. N., Dalal A. K.//* Ibid. 1980. V. A19. N 2. P. 280—284.
188. *Parmar J. S., Patel M. R., Patel M. N.//* Angew. Makromol. Chem. 1981. Bd. 93. S. 1—10; 1982. Bd. 105. S. 75—81.
189. *Pennington B. E., Dalal A. K., Kapadia R. N.//* Makromol. Chem. 1959. Bd. 52. S. 16—21.
190. *Dalal A. K., Kapadia R. N.//* Indian J. Technol. 1980. V. 18. N 2. P. 430—436.
191. *Patel A. K., Patel J. B.//* J. Indian Chem. Soc. 1981. V. 58. N 3. P. 491—497.
192. *Warshawsky A., Kalir R.//* J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 54. N 1. P. 32—37.
193. *Wohrle D., Bohlen M.//* Makromol. Chem. 1978. Bd. 176. S. 543—548.
194. *Patel M. N., Patel J. R., Patel S. H.//* J. Macromol. Sci. 1988. V. A25. N 2. P. 211—218.
195. *DeGeiso R. C., Donaruma L. G., Tomic E. A.//* Anal. Chem. 1962. V. 34. N 7. P. 845—847; J. Org. Chem. 1962. V. 27. N 5. P. 1424—1429.
196. *Vyas M. N., Kapadia R. N.//* Indian J. Technol. 1980. V. 18. P. 411—415.
197. *Joshi R. M., Patel M. N.//*Indian J. Chem. 1982. V. A21. N 6. P. 637—639.
198. *Patel M. N., Patel J. B.//* Angew. Makromol. Chem. 1981. Bd. 99. S. 35—44.
199. *Patel K.S.R., Patel H. S., Patel S. R.//* Ibid. 1988. Bd. 160. S. 175—186.
200. *Patel S. D., Patel H. S., Patel S. R.//* J. Macromol. Sci. 1981. V. A16. N 8. P. 1335—1348.
201. *Patel H. S., Patel S. R.//* Ibid. 1982. V. A17. N 9. P. 1383—1398.
202. *Patel H, S., Patel S. D., Patel S. D.//* Angew. Makromol. Chem. 1982. Bd. 106. S. 223—227.
203. *Lange K., Ritter H.//* Makromol. Chem. 1987. Bd. 188. N 7. S. 1641—1650.
204. *Patel K., Desai T., Suthar B.//* Ibid. 1985. Bd. 186. S. 1151—1156.
205. *Patel K., Suthar B.//* J. Inst. Chem. (India). 1987. V. 59. N 6. P. 272—274.
206. *Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Заднепровская В. И.//* Вестн. Харьк. ун-та. 1980. Т. 202. С. 56—67.
207. *Колесникова Б. М., Толмачев В. Н//* Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 3. С. 570—575.
208. *Мясоедова Г. В., Большакова Л. И.//* Ж. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 2. С. 504—509.
209. *Dawson M. I., Chan R.L.-S., Cloudsdale I. S., Harris W. R.//* Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. N 12. P. 2739—2741.
210. *Parmar J. S., Patel M. R., Patel M. N.//* J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. N 1. P. 205—212.
211. *Sykora V., Dubsky F.//* Collect. Czech. Chem. Commun. 1967. V. 32, N 11. P. 3342—3347.
212. *Patel M. N., Patel J. R.//* Synth. React. Inorg. Metal.— org. Chem. 1988. V. 18. N 4. P. 347—363.
213. *King J. N., Fritz J. S.//* J. Chromatogr. 1978. V. 153. N 2. P. 507—516.
214. *Walsh D. J., Crosby P., Dalton R. F.//* Polymer. 1983. V. 24. N 3. P. 423—427.
215. *Manecke G., Schlegel R.//* Makromol. Chem. 1976. Bd. 177. S. 3191—3199.
216. *Holy N. L.//* J. Org. Chem. 1978. V. 43. N 12. P. 4686—4688.
217. *Holy N. L.//* Fundamental Research in Homogeneous Catalysis / M. Tsutsui. N. Y.: Plenum Press, 1979. V. 3. P. 461—474.
218. *Frankel E. N., Friedrich L. P., Bessler T. R. e. a.//* J. Amer. Oil Chem. Soc. 1980. V. 57. N 2. P. 349—357.
219. *Patel K., Shah P. P., Suthar B.//* Eur. Polym. J. 1986. V. 22. N 1. P. 63—66.
220. *Ergozhin E. E., Tausarova B. R., Sariyeva A. A.//* Makromol. Chem. Rapid Commun. 1987. Bd. 8. N 4. S. 171—178.
221. *Manecke G., Krämer A., Wehr G.//* Makromol. Chem. 1978. Bd. 179. S. 313—320.

222. *Campbell T. W., Foldi V. S., Farado J. J.*// J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 2. N 1. P. 155—161.
223. *Штильман М. И., Федотова О. Я., Колесников Г. С.*// Высокомол. соед. 1968. Т. 10А. № 2. С. 283—288.
224. *Egawa H., Nonaka T., Fujiyama Y.*// J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1977. N 6. P. 888—893.
225. *Blasius E., Brozio B.*// J. Chromatogr. 1965. V. 18. N 3. P. 572—580.
226. *Paton R., Watton E. C., Williams L. R.*// Austral. J. Chem. 1974. V. 27. N 6. P. 1185—1189.
227. *Степанов Ф. Л., Зосим Л. А.*// Укр. хим. ж. 1967. Т. 33. № 5. С. 485—489.
228. *Blasius E., Laser M.*// J. Chromatogr. 1963. V. 11. N 1. P. 84—92.
229. *Колот В. Н., Кудрявцев Г. В., Литовченко Г. Д. и др.*// Высокомол. соед. 1976. Т. 20А. № 3. С. 546—550.
230. *Колот В. Н., Кудрявцев Г. В., Литовченко Г. Д. и др.*// Там же. 1976. Т.18Б. № 10. С. 2086—2091.
231. *Lehtinen A., Purokoski S., Lindberg J. J.*// Makromol. Chem. 1975. Bd. 176. N 6. S. 1553—1566.
232. *Peuckert M., Keim W.*/ J. Mol. Catal. 1984. V. 22. N 1. P. 289—295.
233. *Buano J. A., Karin R. W., Fashing J. L.*// Anal. Chim. Acta. 1975. V. 80. N 2. P. 327—334.
234. *Culbertson B. M.*// Tokyo Seminar on Macromolecule—metal Complexes. Preprints. 1987. P. 95—96.
235. *Schenck H.—U., Manecke G.*// Makromol. Chem. 1971. Bd. 150. S. 25—40.
236. *Patel B. S., Patel S. R.*// Ibid. 1979. Bd. 180. S. 887—892, 1159—1164.
237. *Patel B. S., Lad M. J., Patel S. R.*// J. Macromol. Sci. 1984. V. A21. N 1. P. 105—113.
238. *Patel B. S., Choxi G. S., Patel S. R.* // Makromol. Chem. 1979. Bd. 180. S. 897—902.
239. *Балакин В. М., Глухих В. В., Литвинцев Ю. И. и др.*/ Ж. общей химии. 1978. Т. 48. № 12. С. 2782—2786.
240. *Орлова Н. Н., Толмачев В. Н., Симоненко Е. А.*/ Высокомол. соед. 1972. Т. 14Б. № 3. С. 335—338.
241. *Patel R. D.*// Makromol. Chem. 1986. Bd. 187. S. 1871—1875.
242. *Warshawsky A., Kalir R.*// J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. N 4. P. 1125—1137.
243. *Уткелов Б. А., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Рафиков С. Р.*// Высокомол. соед. 1978. Т. 20А. № 2. С. 471—477.
244. *Slovak Z., Slovakova S.*// Z. Anal. Chem. 1978. Bd. 292. S. 213—218.
245. *Smits J., Van Grieken R.*// Anal. Chim. Acta. 1981. V. 123. P. 9—17.
246. *Decoene C., Teyssie P.*// J. Polym. Sci. 1962. V. 57. N 1. P. 121—129.
247. *Bottino F. A., Finocchiaro P., Libertini E. e. a.*// Polym. Commun. 1983. V. 24. N 2. P. 63—64.
248. *Bottino F. A., Finocchiaro P., Libertini E. e. a.*// Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1980. V. 16. N 7. P. 417—421.
249. *Manecke G., Wille R.*// Makromol. Chem. 1972. Bd. 160. S. 111—118.
250. *Patel M. N., Patil S. H.*// Indian J. Chem. 1981. V. A20. N 5. P. 523—524.
251. *Dash K. C., Mahanta H. N.*// Synth. React. Inorg. Met.— org. Chem. 1979. V. 9. N 2. P. 325—329.
252. *Deshpande U. G., Shah J. R.*// J. Macromol. Sci. 1983. V. A20. N 2. P. 355—360.
253. *Patel M. N., Patil S. H.*// Ibid. 1981. V. A16. N 8. P. 1429—1440; 1982. V. A17. N 4. P. 675—687.
254. *Sawodny W., Riederer M., Urban E.*// Inorg. Chim. Acta. 1978. V. 29. N 1. P. 63—68.
255. *Sawodny W., Riederer M.*// Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1977. V. 16. N 12. P. 859—860.
256. *Riederer M., Sawodny W.*// J. Chem. Res. Part S. 1978. P. 450—454.
258. *Bied-Charreton C., Frostin-Rio M., Pujol D. e.a.*// J. Mol. Catal. 1982. V. 16. N 3. P. 335—348.
259. *Egawa H., Nakayama M., Nonaka T., Sugihara E.*// J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. N 10. P. 1993—2005.
260. *Colella M. B., Siggia S., Barnes R. M.*// Anal. Chem. 1980. V. 52. N 3. P. 697—701; N 10. P. 2347—2351.

261. *Katoh S., Sugasaka K., Sakane K.//* J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1982. N 9. P. 1449—1454, 1455—1461.
262. *Egawa H., Nakayama M., Nonaka T. e.a.//* J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. N 6. P. 1557—1575.
263. *Uehara A., Kyuno E., Tsuchiya R.//* Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. N 6. P. 1394—1398.
264. *Kurimura Y., Takato K.//* J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1988. V. 84. N 3. P. 841—850.
265. *Kurimura Y., Takato M., Takeda M., Ohtsuka N.//* J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 6. P. 1023—1026.
266. *Nakashima A., Isobe T., Tarutani T.//* Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. N 8. P. 1811—1819.
267. *Tomoshige S., Hirai M., Usehima H., Ueno K.//* Anal. Chim. Acta. 1980. V. 115. N 2. P. 285—292.
268. *Moyers E. M., Fritz J. S.//* Anal. Chem. 1977. V. 49. N 2. P. 418—423.
269. *Blasius E., Olbrich G.//* Fresenius Z. Anal. Chem. 1956. Bd. 151. N 1. S. 81—85.
270. *Maeda S., Motoda K., Kumamoto T. e. a.//* Yakugaku. 1982. V. 31. N 5. P. 285—289.
271. *Maeda S., Fujioka T., Imayoshi M., Takeshita T.//* Ibid. 1983. V. 32. N 11. P. 704—709.
272. *Gallucci R. R., Going R. C.//* J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. N 2. P. 425—437.
273. *Takeshita T., Maeda S., Awata K., Imayoshi M.//* Yakugaku. 1981. V. 30. N 7. P. 447—449.
274. *Small H.//* Ind. Eng. Chem. 1967. V. 59. N 1. P. 147—158.
275. *Okawara M., Komeda Y., Imoto E.//* Chem. High Polym. (Japan). 1960. V. 17. N 1. P. 30.
276. *Pepper K. W., Hale D. K.//* Chem. Eng. News. 1954. V. 32. N 3. P. 137—138.
277. *Галицкая Н. Б., Ярошенко Т. Ф., Лобачев А. А.//* Высокомол. соед. 1977. Т. 19Б. № 5. С. 680—682.
278. *Schmuckler G.//* Talanta. 1965. V. 12. N 2. P. 281—285.
279. *Ласкорин Б. Н., Жукова Н. Г., Голдобина В. А.//* Пласт. массы. 1976. Т. 9. № 1. С. 8—12.
280. *Уткин А. А., Акулова О. П., Вакуленко В. А.//* Ж. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 7. С. 1393—1398.
281. *Kalalova E., Beiglova V., Kalal J.//* Angew. Makromol. Chem. 1978. Bd. 72. S. 143.
282. *Калалова Э., Шпичакова Х.//* Ж. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 11. С. 2316—2321.
283. *Arai K., Ogiwara Y.//* Makromol. Chem. 1987. Bd. 188. S. 1067—1073.
284. *Синявский В. Г., Корниенко Р. А., Дзюбенко А. В.//* Высокомол. соед. 1979. Т. 21А. № 3. С. 560—565.
285. *Hahnel H. R., Sawodny W.//* J. Chem. Res. 1987. Part S. P. 216. Part M. P. 1885—1896.
286. *Reitzle H., Sawodny W.//* Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 103. P.53—55.
287. *Beske F., Mutz G.//* Chem. Ber. 1965. Bd. 98. N 5. S. 1322—1332.
288. *Narita M., Teramoto T., Okaware H.//* Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. N 11. P. 3149—3153.
289. *Horn Chen, Eisenberg R. A.//* J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. N 2. P. 321—328.
290. *Nozawa T., Nose Y., Hatano M., Kambara S. //* Makromol. Chem. 1968. Bd. 112. S. 73—83.
291. *Hatano M., Nozawa T., Kambara S.//* Ibid. 1973. Bd. 121. S. 1—9.
292. *Kern W., Schulz R. C./* Angew. Chem. 1957. Bd. 69. N 5. S. 153—188.
293. *Phillips R. J., Fritz J. S.//* Anal. Chim. Acta. 1980. V. 121. P. 225—232.
294. *Vernon F.//* Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. N 10. P. 2151—2153.
295. *Egawa H., Nonaka T., Matsumoto S., Nakayama M.//* Isr. J. Chem. 1985. V. 26. N 1. P. 56—59.
296. *Sykora V., Dubsky F./* Collect. Czech. Chem. Commun. 1972. V. 37. N 1. P. 33—36; N 5. P. 1504—1511.

297. *Svec F.*// Acta Polymerica. 1980. V. 31. N 1. P. 68—73.
298. *Giwa C. O., Hudson M. J.*// Hydrometal. 1982. V. 8. N 1. P. 65—73.
299. *Maeda H., Egawa H.*// Anal. Chim. Acta. 1984. V. 162. N 2. P. 339—346.
300. *Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Большакова Л. И. и др.*// Ж. аналит. химии. 1974. Т. 29. № 11. С. 2104—2111.
301. *Savvin S. B., Antokolskaja I. I., Myasoedova G. V., e. a.*// J. Chromatogr. 1974. V. 102. N 2. P. 287—291.
302. *Сейлханов Т. М., Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А.*// Высокомол. соед. 1986. Т. 28Б. № 7. С. 504—506.
303. *Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М.*// Синтез и исследование комплексообразующих ионитов. Алма-Ата: Изд-во КазГУ, 1984. С. 44.
304. *Maeda T., Ouchi M., Kimura K., Shono T.*// Chem. Lett. 1981. N 7. P. 1573—1576.
305. *Manecke G., Kramer A.*// Makromol. Chem. 1981. Bd. 182. S. 3017—3030.
306. *Cinquini M., Colonna S., Molinari H. e. a.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. N 3. P. 394—398.
307. *Molinari H., Montanari F., Tundo P.*// Ibid. 1977. N 18. P. 639—641.
308. *Tomoi M., Abe O., Ikeda M., Kihara K., Kaliuchi H.*// Tetrahedron Lett. 1978. N 10. P. 3031—3033.
309. *Tomoi M., Yanai N., Kakiuchi H.*// J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. N 4. P. 911—925.
310. *Farral M. J., Frachet J. M. T.*// J. Org. Chem. 1976. V. 41. N 24. P. 3877—3882.
311. *Blasius E., Janzen K.-P., Klotz H., Toussaint A.*// Makromol. Chem. 1982. Bd. 183. N 6. S. 1401—1411.
312. *Fukunishi K., Czech B., Regen S. L.*// J. Org. Chem. 1981. V. 46. N 6. P. 1218—1221.
313. *Kimura K., Yoshinaga M., Kitazawa S., Shono T.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. N 9. P. 2777—2785.
314. *Kopolow S., Hogen Esch T. E., Smid J.*// Macromolecules. 1971. V. 4. N 2. P. 359—364; 1973. V. 6. N 1. P. 133—142.
315. *Wong K. H., Shah S., Kopolow S., Smid J.*// ACS Polym. Prepr. 1974. V. 15. P. 285—290.
316. *Shah S., Smid J.*// J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 5. P. 1426—1432.
317. *Jaycox G. D., Smid J.*// Macromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. N 4. P. 299—303.
318. *Gils F., van Beylen M., Smid J.*// Recent Adv. in Anionic Polymerization / T. E. Hogen Esch and J. Smid. N. Y.: Elsevier, 1987. P. 121—135.
319. *Smid J., Sinta R.*// Topics in Current Chem. 1984. V. 121. P. 105—156.
320. *Takaki U., Smid J.*// J. Amer.Chem.Soc. 1974. V. 96. N 9. P. 2588—2592.
321. *Roland B., Wakui T., Smid J., De Schryver F. C.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. N 10. P. 3001—3010.
322. *Akabori S., Miymoto S., Tanabe H.*/ Ibid. 1979. V. 17. N 12. P. 3933—3938.
323. *Kikukawa K., Nagira K., Matsuda T.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. N 8. P. 2270—2274.
324. *Varma A. J., Majewicz T., Smid J.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. N 6. P. 1573—1581; 1977. V. 15. N 5. P. 1189—1197.
325. *Wen-Ying Xu, Roland B., Smid J.*// Macromolecules. 1985. V. 18. N 7. P. 2061—2067.
326. *Wen-Ying Xu, Smid J.*// J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N 13 P. 3790—3796.
327. *Kimura K., Tamura H., Maeda H., Shono T.*// Polym. Bull. 1979. V. 1. N 2. P. 403—407.
328. *Kimura A., Maeda T., Shono T.*// Analyt. Lett. 1978. V. 11A. N 3. P. 821—824; Makromol. Chem. 1981. Bd. 182. S. 1579—1585.
329. *Maeda T., Kimura K., Shono T.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. N 11. P. 3506—3512.
330. *Yagi K., Ruiz J. A., Sanchez M. C.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1980. V. 1. N 4. P. 263—268.
331. *Yagi K., Sanchez M. C.*// Proc. Int. Symp. «Grown Ethers and Phase

Transfer Catal. Polym. Sci.» Las Vegas (Nev.), 1982, N. Y., L., 1984. P. 345—357.
332. *Shah S. C., Kopolow S., Smid J.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. N 7. P. 2023—2031; Polymer. 1980. V. 21. N 1. P. 189—195.
333. *Sinta R., Smid J.*// Macromolecules. 1980. V. 13. N 2. P. 339—345.
334. *Yokota K., Hoshimoto H., Kakuchi T., Takada Y.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1984. Bd. 5. N 2. S. 115—118.
335. *Ohnishi S., Nogami T., Mikawa H.*// Polym. J. 1983. V. 15. N 3. P. 245—247.
336. *Sinta R., Smid J.*// J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. N 23. P. 6962—6963.
337. *Wakui T., Smid J.*// J. Inclusion Phenomena. 1985. V. 3. N 1. P. 197—208.
338. *Sinta R., Lamb B., Smid J.*// Macromolecules. 1983. V. 16. N 5. P. 1382—1389.
339. *Warshawsky A., Kahana N.*// J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N 9. P. 2663—2664.
340. *Warshawsky A., Kahana N.*// Polymeric Separation Media/ A. K. Cooper. N. Y.: Plenum Press, 1982. P. 227—231.
341. *Kahana N., Deshe A., Warshawsky A.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. N 1. P. 231—234.
342. *Warshawsky A., Kahana N.*// React. Polym. 1985. V. 4. N 1. P. 27—37.
343. *Blasius E., Janzen K.-P., Neumann W.*// Microchim. Acta. 1977. Bd. 2. N 2. S. 279—283.
344. *Frere Y., Gramain F.*// Makromol. Chem. 1982. Bd. 183. S. 2163—2172.
345. *Blasius E., Janzen K.-P., Adrian W. e.a.*// Z. Analyt. Chem. 1977. Bd. 284. N 2. S. 337—345.
346. *Anzai J.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. N 3. P. 399—405.
347. *Yagi K., Sanchez M. C.*// Ibid. 1981. V. 2. N 3. S. 311—316.
348. *Feigenbaum W. M., Michel R. H.*// J. Polym. Sci. Part A—1. 1971. V. 9. N 3. P. 817—823.
349. *Shchori E., Jagur-Grodzinski J*// J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. N 3. P. 773—777; N 6. P. 1665—1671.
350. *Котон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А. и др.*// Высокомол. соед. 1980. Т. 22Б, № 3. С. 428—432.
351. *Котон М. М., Романова М. С., Николаева С. Н. и др.*// Там же. 1987. Т. 29Б. № 2. С. 127—128.
352. *Волкова М. С., Киселева Т. М., Котон М. М.*// Там же. 1977. Т. 19Б. № 10. С. 743—746.
353. *Давыдова С. Л., Барабанов В. А., Алымова Н. В., Платэ Н. А.*// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 7. С. 1441—1446.
354. *Ласкорин Б. Н., Жукова Н. Г., Полякова О. П. и др.*// Ж. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 2. С. 583—589.
355. *Smid J.*// Makromol. Chem. Suppl. 1981. Bd. 5. S. 203—215.
356. *Blasius E., Janzen K.-P., Lander H., Nguyen Tien T., Scholten G.*// Talanta. 1980. V. 27. N 1. P. 107—114.
357. *Blasius E., Janzen K.-P.*// Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. N 11. P. 2115—2128.
358. *Blasius E., Maurer P.-G.*// J. Chromatogr. 1976. V. 125. N 2. P. 511—516; Makromol. Chem. 1977. Bd. 178. S. 649—656.
359. *Blasius E., Janzen K.-P., Luxenburger H., Nguyen V. B., Klotz H., Stockemer J.*// J. Chromatogr. 1978. V. 167. N 2. P. 307—313.
360. *Blasius E., Adrian W., Janzen K.-P., Klantke G. J.*// Ibid. 1974. V. 96. N 1. P. 89—95.
361. *Альтшулер Г. Н., Таловская Н. В.*// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. Т. 14. № 1. С. 34—41.
362. *Mathias L. J., Al-Yumah K.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. N 10. P. 2911—2917.
363. *Herweh J. E.*// Ibid. 1983. V. 21. N 11. P. 3101—3114.
364. *Bormann S., Brossas J., Franta E. e.a.*// Tetrahedron. 1975. V. 31. N 10. P. 2791—2793.
365. *Gramain P.*// Recent Developments in ion exchange/P. A. Williams and M. J. Hudson. London, N. Y.: Elsevier, 1987. P. 300—314.
366. *Gramain P., Frere Y.*/ /Macromolecules. 1979. V. 12. N 5. P. 1038—1042; Polymer. 1980. V. 21. N 8. P. 921—924; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1981. V. 20. N 3. P. 524—530.

367. *Gramain P., Kleiber M., Frere Y.*// Polymer. 1980. V. 21. N 5. P. 915—920.
368. *Shinkai S.*// J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. N 14. P. 5860—5866.
369. *Kutchukov P., Ricard A., Quivoron C.*// Eur. Polym. J. 1980. V. 16. N 3. P. 753—758.
370. *Ricard A., Lafuma F., Quivoron C.*// Polymer. 1982. V. 23. N 5. P. 907—912.
371. *Oue M., Ishigaki A., Kimura K. e.a.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. N 7. P. 2033—2042.
372. *Kimura K., Shono T.*// Functional Monomers and Polymers: Procedures, Synthesis, Applications/K. Takemoto, Y. Inaki and R. M. Ottenbrite. N. Y., Basel: Marcell Dekker, 1987. P. 349—421.
373. *Oue M., Ishigaki A., Matsui Y. e. a.*// Chem. Lett. 1982. N 1. P. 275—279.
374. *Manecke G., Reuter P.*// Pure and Appl. Chem. 1979. V. 51. N 12. P. 2313—2330; Makromol. Chem. 1981. Bd. 182. N 7. S. 1973—1984.
375. *Manecke G., Kramer A., Winter H.-J., Reuter P.*// Nouv. J. Chim. 1982. V. 6. N 12. P. 623—628.
376. *Gramain P., Frere Y.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. N 2. S. 161—165.
377. *Montanari F., Tundo P.*// Tetrahedron Lett. 1979. N 12. P. 5055—5060.
378. *Montanari F.*// J. Org. Chem. 1981. V. 46. N 10. P. 2125—2130.
379. *Tomoi M., Kihara K., Kakiuchi H.*// Tetrahedron Lett. 1979. N 10. P. 3485—3490.
380. *Ito Y., Saegusa T.*// J. Macromol. Sci. 1979. V. 13A. N 4. P. 503—510.
381. *Tabuchi I., Kobuke Y., Nishiya T.*// Nature. 1979. V. 280. N 3. P. 665—670.
382. *Nakajima Y., Fuiwara M., Matsushita T., Shono T.*// Polyhedron. 1986. V. 5. N 10. P. 1601—1605.
383. *Muller R., Wohrle D.*// Makromol. Chem. 1975. Bd. 176. S. 2775—2782.
384. *Muller R., Wohrle D.*// Ibid. 1976. Bd. 177. S. 2241—2249.
385. *Matsushita T., Kubota N., Fujiwara M., Shono T.*// Chem. Lett. 1984. N 5. P. 657—660.
386. *Kubota N., Fujiwara M., Matsushita T., Shono T.*// Polyhedron. 1985. V. 4. N 6. P. 1051—1057.
387. *Fujiwara M., Nakajima Y., Matsushita T., Shono T.*// Ibid. 1985. V. 4. N 11. P. 1859—1863.
388. *Pappalardo S., Bottino F., Finocchiaro P., Mamo A.*// J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1987. V. 25. N 7. P. 1793—1801.
389. *Paredes R. S., Valera N. S., Lindoy L. F.*// Austr. J. Chem. 1986. V. 39. N 7. P. 1071—1079.
390. *Wohrle D., Nicolaus V.*/Polym. Bull. 1986. V. 15. N 1. P. 185—192.
391. Полимеры специального назначения: Под ред. Н. Исэ, И. Табуси. М.: Мир, 1983. 208 с.
392. *Vinogradova S. V., Korshak V. V.*// Makromol. Chem. 1976. Bd. 177. S. 1905—1911.
393. *Коршак В. В.*// Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 3. С. 1113—1117.
394. *Korshak V. V., Vinogradova S. V., Siling S. A. e.a.*// Faserforsch. Textiltechn. 1975. Bd. 26. N 7. S. 318—321.
395. *Gaymans R. J., Hodd K. A., Holmes-Walker W. A.*// Polymer. 1971. V. 12. N 2. P. 400—405.
396. *Manecke G., Wohrle D.*// Makromol. Chem. 1968. Bd. 120. S. 192—199.
397. *Kobmehl G., Ronde M.*// Ibid. 1979. Bd. 180. S. 345—352.
398. *Packham D. I., Rackley F. A.*// Polymer. 1969. V. 10. N 3. P. 559—563; Chem. and Ind. 1967. N 6. P. 1254—1259.
399. *Packham D. I., Davies J. D., Rackley F. A.*// Polymer. 1970. V. 11. N 3.
400. *Kajiwara A., Kamachi M.*// Polym. J. 1989. V. 21. N 7. P. 593—595.
401. *Tsuchida E.*// J. Macromol. Sci. 1979. V. 13A. N 4. P. 545—571.
402. *Tsuchida E., Hasegawa E., Kanayama T.*// Macromolecules. 1978. V. 11. N 3. P. 947—952.
403. *Hasegawa E., Nemoto J., Kanayama T., Tsuchida E.*// Europ. Polym. J. 1978. V. 14. N 2. P. 123—127.
404. *Hasegawa E., Kanayama T., Tsuchida E.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. N 12. P. 3039—3046.
405. *Schutten J. H., Piet P., German A. L.*// Makromol. Chem. 1979. Bd. 180. N 10. S. 2341—2347.

406. *Kamogawa M., Inoue H., Nanasawa M.//* J. Polym. Sci..: Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. N 7. P. 2209—2219.
407. *Nozakura S., Kamachi M.//* Makromol. Chem. Suppl. 1985. Bd. 12. S. 255—263.
408. *Kamachi M., Akimoto H., Nozakura S.//* J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. N 9. P. 693—698.
409. *Lautsch W., Broser W., Gnichtel H.//* J. Polym. Sci. 1955. V. 17. N 2. P. 479—486.
410. *Lautsch W., Broser W., Biedermann W., Doering U., Zoschke M.//*Kolloid Z. 1952. Bd. 125. S. 72—81.
411. *Kamogawa H.//* J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. N 10. P. 2317—2325; J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1972. V. 10. N 9. P. 711—714.
412. *Shigehara K., Yamada A., Sato H., Tsuchida E.//* Makromol. Chem. 1980. Bd. 181. N 9. S. 1823—1840.
413. *Rollmann L. D.//* J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 8. P. 2132—2136.
414. *King R. B., Sweet E. M.//* J. Org. Chem. 1979. V. 44. N 3. P. 385—391.
415. *Kühn M.//* J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1974. V. 47. N 1. P. 69—77.
416. *Gitzel J., Ühno M., Tsuchida E., Wohrle D.//* Polymer. 1986. V. 27. N 11. P. 1781—1787.
417. *Wohrle D.//* Adv. Polym. Sci. 1982. V. 10. P. 35—112.
418. *Berlin A. A., Sherle A. I.//* Inorg. Macromol. Rev. 1971. V. 1. P. 235—274.
419. *Wohrle D., Marose U., Knoop R.//* Makromol. Chem. 1985. Bd. 186. S. 2209—2228.
420. *Wohrle D., Meyer G., Voss R.//* Ibid. 1977. Bd. 175. S. 11—20.
421. *Hanke W.//* Z. Chem. 1966. Bd. 6. N 1. S. 69—82.
422. *Wildi B. S., Katon J. E.//* J. Polym. Sci. 1964. V. 2A. N 12. P. 4709—4715.
423. *Шерле А. И., Промыслова В. В., Шапиро Н. И. и др.//* Высокомол. соед. 1980. Т. 22А. № 7. С. 1258—1264.
424. *Bellido J., Cardoso J., Akashi T.//* Makromol. Chem. 1981. Bd. 182. N 2. S. 713—715.
425. *Wohrle D., Preußner E.//* Ibid. 1985. Bd. 186. S. 2189—2207.
426. *Берлин А. А., Промыслова В. В.//* Высокомол. соед. 1964. Т. 6. № 3. С. 832—839.
427. *Ahsen V., Yilmazer E., Bekaroglu Ö.//* Makromol. Chem. 1988. Bd. 189. N 11. S. 2533—2543.
428. *Черкашина Л. Г., Берлин А. А.//* Высокомол. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 627—633.
429. *Шорманова Л. П., Березин Б. Д.//* Там же. 1968. Т. 10А. С. 1154—1161.
430. *Norrel C. J., Pohl H. A., Thomas M., Berlin K. D.//* J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. N 3. P. 913—919.
431. *Иржак В. И., Розенберг В. А., Ениколопян Н. С.* Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
432. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе / Под ред. П. Ходжа, Д. С. Шеррингтона. М.: Мир, 1983. 608 с.
433. *Kurata M., Stockmayer W. H.//* Adv. Polym. Sci. 1963. V. 3. P. 196—242.
434. *Chiantore O., Guaita M., Trossarelli L.//* Makromol. Chem. 1979. Bd. 180. S. 696—701.
435. *Jennings B. R., Jerrard H. G.//* J. Polym. Sci. 1964. V. 2. N 12. P. 4517—4523.
436. *Trossarelli L., Meirone M.//* Ibid. 1962. V. 57. N 2. P. 445—449.
437. *Millish F., Hellmuth E. W., Huang S. Y.//* J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. N 10. P. 2143—2149.
438. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе: Пер. с англ./ Под ред. В. А. Каргина и И. А. Туторского. М.: Мир, 1967. 398 с.
439. *Barbucci R., Barone V., Ferruti P., Oliva L.//* J. Polym. Sci.: Symp. 1981. V. 69. P. 49—66.
440. *Henecka H.* Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen. Berlin: Springer-Verlag, 1950. 400 S.
441. *Mehrotra R. C., Bohra R., Gaur D. P.* Metal β-Diketonates and Allied Derivatives. N. Y.: Academic Press. 1978.
442. *Давыдова С. Л., Барабанов В. А.//* Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. С. 146—162.

443. *Панарин Е. Ф., Копейкин В. В., Денисов В. М., Кольцов А. И.*// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 2. С. 551—554.
444. *Буданцева Т. В., Литвинов И. А., Сметанюк В. И., Кабанов В. А.*// Высокомол. соед. 1984. Т. 26А. № 3. С. 588—593.
445. *Степаненко Б. Н.* Химия и биохимия углеводов (полисахариды). М.: Высшая школа. 1978. 258 с.
446. *Мирошник Л. В., Александров А. В., Толмачев В. Н.*// Укр. хим. ж. 1987. Т. 53. № 11. С. 1148—1151; Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 10. С. 81—84.
447. *Мирошник Л. В., Дубына А. М., Толмачев В. Н.*// Координац. химия. 1980. Т. 6. № 6. С. 870—876.
448. *Мирошник Л. В., Толмачев В. Н.*// Вестн. Харьк. ун-та. Сер. хим. 1970. № 46. С. 94.
449. *Толмачев В. Н., Мирошник Л. В., Луговая З. А.*// Высокомол. соед. 1972. Т. 14Б. № 3. С. 389—393.
450. *Толмачев В. Н., Губенко Е. П., Лишевская М. О., Ищенко И. К.*// Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 1. С. 97—102; № 2. С. 444—451; 1975. Т. 18. № 7. С. 1460—1466.
451. *Толмачев В. Н., Мирошник Л. В., Чайкина Е. А., Гальбрайх Л. С.*// Высокомол. соед. 1968. Т. 10А. № 9. С. 1811—1816; 1971. Т. 13А. № 2.
452. *Чайкина Е. А., Гальбрайх Л. С., Роговин З. А.*// Там же. 1965. Т. 7. № 9. С. 2020—2026; 1967. Т. 9. № 6. С. 1168—1172.
453. *Мирошник Л. В., Дубына А. М., Толмачев В. Н.*// Ж. аналитич. химии. 1982. Т. 37. № 9. С. 1897—1903.
454. *Морошкина Т. М., Сербина А. М., Лимонова Л. Н.*// Вестн. ЛГУ. Сер. хим. 1979. № 1. с. 93—99.
455. *Burba P., Gleitsmann B., Lieser K. H.*// Z. Anal. Chem. 1978. Bd. 289. N 1. S. 28—33.
456. *Burba P., Griesbach M., Lieser K. H.*// Ibid. 1977. Bd. 284. N 2. P. 289—294.
457. *Burba P., Lieser K. H.*// Ibid. 1976. Bd. 279. N 1. S. 17—22. Bd. 280. N 2. S. 289—296.
458. *Burba P., Lieser K. H.*// Angew. Makromol. Chem. 1977. Bd. 64. S. 197—204; Bd. 50. S. 151—161.
459. *Burba P., Röber M., Lieser K. H.*// Ibid. 1978. Bd. 66. S. 131—136.
460. *Lieser K. H., Röber H.-M., Burba P.*// Z. Anal. Chem. 1977. Bd. 284. N 2. S. 361—366.
461. *Khalil M. I., Wally A., Kanbouch A., Abo-Shosha M. H.*// J Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. N 2. P. 313—322.
462. *Röber H.-M., Burba P., Lieser K. H.*// Angew. Makromol. Chem. 1980. Bd. 85. S. 137—148.
463. *Tscholakowa J., Burba P., Gletsmann B.*// Z. Anal. Chem. 1980. Bd. 300. N 1. S. 121—127.
464. *Kettrup A., Grote M., Seshadri T.*// Forschungsber. Landes Nordheim-Westfalen. 1982. N 3136. S. 23—31.
465. *Grote M., Kettrup A.*// Z. Anal. Chem. 1979. Bd. 295. N 2. S. 366—371.
466. *Grdinic V., Kujundzic N.*// Croat. Chem. Acta. 1981. V. 54. N 1. P. 109—113.
467. *Imai S., Muroi M., Hamaguchi A.*// Anal. Chim. Acta. 1980. V. 113. N 1. P. 139—145.
468. *Kahovec J., Matejka Z., Stamberg J.*// Polym. Bull. 1980. V. 3. N 1. P. 13—18.
469. *Stamberg J., Peska J., Paul D., Phillipp B.*// Acta Polymerica. 1979. V.30. P. 734—739.
470. *Stamberg J., Peska J.*// React. Polym. 1983. V. 1. P. 145—149.
471. *Luttrell G. H. Jr., More C., Kenner C. T.*// Anal. Chem. 1971. V. 43. N 7. P. 1370—1375.
472. *Luterotti S., Grdinic V.*// Croat. Chem. Acta. 1982. V. 55. N 3. P. 321—326.
473. *Kurimura Y., Matsuo N., Kokuta E. e.a.*// J. Chem. Res. 1986. Part S. P. 238—239; Part M. P. 2064—2084.
474. *Maekawa E., Kousaki T., Koshijima T.*// Сэньи гаккайси. J. Soc. Fiber Sci. and Technol. (Japan). 1986. V. 42. N 8. P. T-460-467.
475. *Muzzarelli R. A. A.*// Adv. in Chromatography. Vol. V./ R. A. Keller, J. C. Giddings. N. Y.: Marcell Dekker. 1968. P. 127—171.

476. *Wegscheider W., Knapp G.//* CRS Crit. Rev. Anal. Chem. 1981. V. II. P. 79—102.
477. *Ouiminga S. A., Brandebourger M., Chaufer B. e.a.//* React. Polym. 1987. V. 5. N 1. P. 111—118.
478. *Kojdl I.//* Naturwissenschaften. 1976. Bd. 63. S. 339—340.
479. *Мясоедова Г. В., Саввин С. Б., Урянская Н. И.//* Ж. аналит. хим. 1971. Т. 26. № 8. С. 1820—1826.
480. *Kojima K., Takizawa H., Nomura T., Yoshikuni M.//* Kobunshi Ronbunshu. 1982. V. 39. N. 11. P. 709—715.
481. *Randall J. M., Hautala E., McDonald G.//* J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. N 2. P. 379—387.
482. *Varaprasad D. V. P. R., Desaraju P., Winston A.//* Bioorg. Chem. 1986. V. 14. N 1. P. 8—16.
483. *Okamoto Y.//* J. Macromol. Sci. 1987. V. A24. N 3—4. P. 455—477.
484. *Ganeshpure P. A., Satish S.//* J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. N 14. P. 981—982.
485. *Akkaya E. U., Crarnik A. W.//* J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. N 25. P. 8553—8554.
486. *Kobayashi N., Shirai H., Hojo N.//* J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett. 1989. V. 27. N 6. P. 191—195.
487. *Naoshima Y., Carraher C. E. Jr., Gehrke T. J. e.a.//* J. Macromol. Sci. 1986. V. A23. N 7. P. 861—873.
488. *Mochida K.//* Chem. Lett. 1976. N 4. P. 903—907.
489. *Matsui Y.//* Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. N 10. P. 2147—2151.
490. *Muzzarelli R. A. A.* Nátural Chelating Polymers. Oxford: Pergamon Press, 1973. 254 p.
491. *Muzzarelli R. A. A.* Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977.
492. *Muzzarelli R. A. A., Tanfani F., Mariotti S., Emanuelli M.//* Carbohydr. Res. 1982. V. 104. N 2. P. 235—243.
493. *Lopez-de-Alba P. L., Urbina B., Alvarado G. C. e.a.//* J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett. 1987. V. 118. N 2. P. 99—109.
494. *Kurita K., Chikaoka S., Koyama Y.//* Chem. Lett. 1988. N 1. P. 9—12.
495. *Masri M. S., Reuter F. W., Friedman M.//* J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. N 3. P. 675—681.
496. *Muzzarelli R. A. A., Rocchetti R.//* Talanta. 1974. V. 21. N 1. P. 113—117.
497. *Sakaguchi T., Horikoshi T., Nakajima A.//* Agric. Biol. Chem. 1981. V. 45. N 10. P. 2191—2195.
498. *Kurita K., Koyama Y., Taniguchi A.//* J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 23. N 2. P. 511—516; 1986. V. 31. N 5. P. 1169—1176.
499. *Tseros M., Volesky B.//* Biotechnol. Bioeng. 1981. V. 23. N 3. P. 583—604; 1982. V. 24. N 2. P. 385—401; N 4. P. 955—969.
500. *Tseros M., Mattar S.//* Talanta. 1986. V. 33. N 3. P. 225—232.
501. *Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K. e.a.//* Chem. Lett. 1988. N 4. P. 1281—1284.
502. *Takemoto K.//* Gendai Kagaku. 1981. N 6. P. 57—62.
503. *Hirano S.//* Kagaku. 1988. V. 43. N 3. P. 155—164.
504. *Blazguez I., Vianute F., Gallo B.//* J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. N 10. P. 2107—2112.
505. *Ohga K., Kurauchi Y. Yanase H.//* Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. V. 60. N 2. P. 444—449.
506. *Muzzarelli R. A. A., Tanfani F., Scarpini G.//* Biotechnol. Bioeng. 1980. V. 22. N 4. P. 885—896.
507. *Muzzarelli R. A. A., Tanfani F., Emanuelli M., Gentile S.//* J. Appl. Biochem. 1980. V. 2. N 1. P. 54—61; 1981. V. 3. N 2. P. 380—387.
508. *Жоробекова Ш.* Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1987. 194 с.
509. *Королева Н. В., Камнева А. И., Юхновец Л. Б.//* Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева. 1985. Вып. 139. С. 97—103.
510. *Kango R. A., Zutshi D. P., Dubey K. P.//* J. Indian Chem. Soc. 1987. V. 64. N 11. P. 703—704.
511. *Simoes Gonsalves M. L., Mota A. M.//* Talanta. 1987. V. 34. N 10. P. 839—847.

512. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
513. *Яцимирский К. Б., Чуйко А. А. Филиппов А. П.*// Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 1137—1142.
514. *Колотуша Т. П., Майданник А. Г., Белякова Л. А., Тертых В. А.*// Синтез и физ-хим. свойства неорган. и углеродных сорбентов. Киев. 1986. С. 42.
515. *Скопенко В. В., Зайцев В. Н., Трофимчук А. К.*// Докл. АН УССР. 1984. № 11. С. 56—62.
516. *Лишко Т. П., Сухан Т. А., Трофимчук А. К. и др.*// Координац. химия. 1983. Т. 9. № 10. С. 1342—1349.
517. *Лисицын А. С., Лихолобов В. А., Максимов Н. С. и др.*// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 14. С. 96—102.
518. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.*// Кинетика и катализ. 1977. Т. 17. № 5. С. 1294—1299.
519. *Кудрявцев Г. В., Иванов В. М., Лисичкин Г. В.*// Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 2. С. 635—639.
520. *Колотуша Т. П., Белякова Л. А., Тертых В. А.*// Укр. хим. ж. 1985. Т. 51. № 2. С. 470—475.
521. *Скопенко В. В. Трофимчук А. К., Зайцев В. Н.*// Ж. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 11. С. 2579—2583.
522. *Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Иванов В. М.*// Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 2. С. 294—296.
523. *Скопенко В. В., Лишко Т. П., Сухан Т. А., Трофимчук А. К.*// Укр. хим. ж. 1980. Т. 46. № 4. С. 1029—1032.
524. *Котляр С. С., Янишпольский В. В., Тертых В. А.*// Теор. эксп. химия. 1989. № 1. С. 108—112.
525. *Котляр С. С., Тертых В. А., Янишпольский В. А.*// Координац. химия. 1985. Т. 11. № 5. С. 1055—1061.
526. *Богатский А. В., Лукьяненко Н. Г., Пастушок В. Н.*// Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 4. С. 1153—1159.
527. *Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В.*// Там же. 1979. Т. 247. № 1. С. 117—121.
528. *Bradshaw J. S., Bruening R. L., Krakowiak K. E. e.a.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. N 4. P. 812—814.
529. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V. e.a.*// J. Organometal. Chem. 1975. V. 87. N 1. P. 203—209.
530. *Kham K., Deratani A., Sebille B.*// Nouv. J. Chem. 1987. V. 11. N 4. P. 709—714.
531. *Lauth M., Gramain P.*// J. Chromatogr. 1987. V. 395. N 1. P. 153—158; React. Polym. 1986. V. 4. N 1. P. 257—267.
532. *Kendall D. C., Leyden D. E., Burggraf L. W., Pern F. J.*// Appl. Spectroscop. 1982. V. 36. N 2. P. 436—441.
533. *Leyden D. E., Luttrell G. H., Sloan A. E., De Angelis N. J.*// Anal. Chim. Acta. 1976. V. 84. N 1. P. 97—102.
534. *Leyden D. E., Luttrell G. H.*// Anal. Chem. 1975. V. 47. N 8. P. 1612—1617.
535. *Leyden D. E., Luttrell G. H., Patterson T. A.*// Anal. Lett. 1975. V. 8. N 1. P. 51—58.
536. *Leyden D. E., Luttrell G. H., Nomidez W. K., Werno D. B.*// Anal. Chem. 1976. V. 48. N 1. P. 67—73.
537. *Leyden D. E., Steele M. L., Jablonski B. B., Somoano R. B.*// Anal. Chim. Acta. 1978. V. 100. N 2. P. 545—552.
538. *Horthcotl S. E., Leyden D. E.*// Ibid. 1981. V. 126. N 1. P. 117—122.
539. *Burgguat L. W., Kendall D. S., Leyden D. E., Perr F. J.*// Ibid. 1981. V. 129. N 1. P. 19—22.
540. *Waddel T. G., Leyden D. E.*// J. Org. Chem. 1981. V. 46. N 10. P. 2406—2412.
541. *Brust O. E., Sebestian I., Halasz I.*// J. Chromatogr. 1973. V. 83. N 1. P. 15—21.
542. *Seshadri T., Kettrup A.*// Z. Anal. Chem. 1979. Bd. 296. N 2. S. 247—252.
543. *Seshadri T., Kampschulze U., Kettrup A.*// Ibid. 1980. Bd. 300. N 1. S. 124—129.
544. *Grote H., Schwalk A., Kettrup A.*// Ibid. 1982. Bd. 313. N 2. S. 297—304.
545. *Den Bleyker K. T., Sweet T. R.*// Chrom. phia. 1980. V. 13. N 1. P. 114—118.
546. *Kvitek R. J., Watson M. W., Evans J. F., Carr P. W.*// Anal. Chim. Acta. 1981. V. 129. N 1. P. 269—273.

547. *Kimura K., Hakajima M., Shono T.*// Anal. Lett. 1980. V. 13A. N 4. P. 741—747; J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. N 8. P. 2327—2331.
548. *Blasius E.*// J. Chromatogr. 1980. V. 201. N 1. P. 147—153.
549. *Cox G. B., Loscombe C. R., Slucutt M. J., Sugden K., Upfield J. A.*// Ibid. 1976. V. 117. N 2. P. 269—274.
550. *Dudler V., Lindoy L. F., Sallim D., Schlaepfer C. W.*// Austral. J. Chem. 1987. V. 40. N 7. P. 1557—1563.
551. *Marshall M. A., Mottola A.*// Anal. Chem. 1983. V. 55. N 9. P. 2089—2094; Anal. Chim. Acta. 1984. V. 158. N 2. P. 369—374.
552. *Yuan Y. X., Huang M. Y., Jiang Y. Y.*// J. Macromol. Sci. 1987. V. 24A. N 1. P. 261—268.
553. *Huang M. Y., Ren C. Y., Jiang Y. Y.*// Ibid. 1987. V. 24A. N 1. P. 269—277.
554. *Allcock H. R., Kegel R. L., Valan K. J.*// Inorg. Chem. 1966. V. 5. N 8. P. 1709—1714.
555. *Allcock H. R., Kegel R. L.*// J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. N 20. P. 4216—4221; Inorg. Chem. 1966. V. 5. N 8. P. 1716—1722.
556. *Allcock H. R., Moore G. Y.*// Macromolecules. 1975. V. 8. N 2. P. 377—384.
557. *White J. E., Singler R. E., Leone S. A.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. N 11. P. 2531—2543.
558. *Dieck R. L., Goldfarb L.*// Ibid. 1977. V. 15. N 2. P. 361—369.
559. *White J. E., Singler R. E.*// Ibid. 1977. V. 15. N 3. P. 1169—1175.
560. *Busilini L., Osellame M., Lora S., Pezzin G.*// Makromol. Chem. 1977. Bd. 178. S. 277—282.
561. *Allcock H. R.*// Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1977. V. 16. N 1. P. 147—154.
562. *Singler R. E., Schmeider N. S., Hagnauer G. L.*// Polym. Eng. Sci. 1975. V. 15. N 2. P. 321—336.
563. *Tate D. P.*// J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1974. V. 58C. P. 33—45.
564. *Wheals B. B.*// J. Chromatogr. 1975. V. 107. N 2. P. 402—406.
565. *Itabashi O., Goto T.*// New Develop. Zeolite Sci. and Technol.: 7 Int. Zeolite Conf. Tokyo, 1986. Prepr. Poster Pap. P. 79—80.
566. Химия координационных соединений / Под ред. Дж. Бейлара, Д. Буша. М.: Мир, 1960. 694 с.
567. Синтез неорганических соединений / Под ред. У. Джолли: Пер. с англ./ Под ред. И. В. Тананаева. М.: Мир. 1970. 268 с.
568. *Скорик Н. А., Кумок В. Н.* Химия координациоиных соедннений. М.: Высшая школа, 1975. 308 с.
569. *Якимов М. А.* Основы неорганического синтеза. Л.: Изд-во ун-та, 1978. 136 с.
570. *Kaneko M., Yamada A., Tsuchida E., Kurimura Y.*// J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1982. V. 20. N 11. P. 593—597.
571. *Sumi K., Furue M., Nozakura S.-I.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. N 12. P. 3779—3788.
572. *Bosch P., Campa C., Camps J. e.a.*// An. quim. Real. soc. esp. fis. y quim. 1985. V. 81C. N 2. P. 162—166.
573. *Nakahira T., Gratzel M.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. Bd. 6. N 5. S. 341—347.
574. *Tsuchida E., Karino Y., Nishide H., Kurimura Y.*// Makromol. Chem. 1974. Bd. 175. N 1. S. 171—176.
575. *Madelli A., Scagnolari F., Innorta G. e. a.*// J. Mol. Catal. 1984. V. 24. N 13. P. 361—373.
576. *Reza A., Boreddy R. S. R., Maurice G. H.*// Polymer. 1986. V. 27. N 5. P. 769—775.
577. *Nishide H., Smimidzu N., Tsuchida E.*// J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. N 12. P. 3795—3801.
578. *Zhang K., Kumar G. S., Neckers D. C.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. N 4. P. 1213—1220.
579. *Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богдашев Н. Н.*// Успехи химии. 1973. Т. 42. № 1. С. 177—202.
580. *Колот В. Н., Любомилова М. В., Литвин Е. Ф. и др.*// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1420—1421.
581. *Kumar G. S., de Pra P., Zhang K., Neckers D. C.*// Macromolecules. 1984. V. 17. N 8. P. 2463—2467.

582. *Philipps H. H., Kinstle J. F., Adcock J. L.*// ACS Polym. Prepr. 1981. V. 24. P. 320.
583. *Bohlen H., Martens B., Wohrle D.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1980. Bd. 1. N 12. P. 753—758.
584. *D'Sa J. T., Patel K. C., Patel R. D.*// Angew. Makromol. Chem. 1978. Bd. 68. S. 17—21.
585. *Patel M. N., Jany B. N.*// J. Macromol. Sci. 1985. V. 22A. N 11. P. 1517—1526.
586. *Baranova I., Kalalova E.*// Proc. 10th Conf. on Coord. Chem. Smolenice. Bratislava, Czechoslovakia, 1985. P. 17—21.
587. *Ferruti P., Barbucci R.*// Adv. Polym. Sci. 1984. V. 58. P. 55—92.
588. *Mitchell P. C. H., Taylor M. G.*// Polyhedron. 1982. V. 1. N 3. P. 225—231.
589. *Holy N. L., Shalvoy R.*// J. Org. Chem. 1980. V. 45. N 8. P. 1418—1420; 1984. V. 49. N 14. P. 2626—2627.
590. *Aeissen H., Wohrle D.*// Makromol. Chem. 1981. Bd. 182. N 11. S. 2961—2971.
591. *Помогайло А. Д.* Закрепленне металлокомплексов на макромолекулярных носителях и каталитические свойства иммобилизованных систем в полимеризационных процессах.: Дис. ... д-ра хим. наук. 02.00.06. М. 1981. 407 с.
592. *Grünes R., Sawodny W.*// Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 70. N 1. P. 247—250.
593. *Sawodny W., Grünes R., Reitzle H.*// Angew. Makromol. Chem. 1982. S. 1662—1669.
594. *Уфлянд И. Е., Помогайло А. Д., Горбунова М. О. и др.*// Кинетика и катализ. 1987, Т. 28. № 3. С. 613—618.
595. *Kurimura Y., Takato K., Suzuki N.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59. N 7. P. 2356—2358.
596. *Помогайло А. Д., Хрисостомов Ф. А., Дьячковский Ф. С.*// Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 5. С. 1104—1109.
597. *Takeshita T., Miyauchi N., Imai R.*// Kogyo Kagaku Zasshi. 1966. V. 69. N 3. P. 578—581.
598. *Fish R. H., Thormodsen A. D., Belser R. B. Jr., Friedman G., Reynolds J. G.*// React. Polym. 1987. V. 6. N 1. P. 255—266.
599. *Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л.*// Успехи химии. 1983. Т. 52. № 4. С. 596—618.
600. *Гарновский А. Д., Рябухин Ю. И., Кужаров А. С.*// Координац. химия. 1984. Т. 10. № 8. С. 1011—1033.
601. *Гэрбэлэу Н. В.* Реакции на матрицах. Кишинев: Штиинца, 1983.
602. *Wohrle D., Bohlen H., Rothkopf H.-W.*// Makromol. Chem. 1983. Bd. 184. S. 763—778.
603. *Shirai H., Maruyama A., Kobayashi K., Kondo N.*// J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1979. V. 17. N 3. P. 661—666. Makromol. Chem. 1980. Bd. 181. S. 575—582.
604. *Shirai H., Higaki S., Hanabusa K. e.a.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. N 6. P. 1309—1318.
605. *Yamaguchi H., Fujiwara R., Kusuda K.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986. Bd. 7. N 3. P. 255—262; J. Macromol. Sci. 1987. V. A24. N 3—4. P. 367—374.
606. *Schutten J. M., Beelen T. P. M.*// J. Mol. Catal. 1980. V. 10. N 1. P. 85—97.
607. *Wohrle D., Krawczyk G.*// Makromol. Chem. 1986. Bd. 187. S. 2535—2544.
608. *Maas T. A. A. M. M., Kuijer M., Zwart J.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. N 3. P. 86—87.
609. *Schutten J. H., Zwart J.*// J. Mol. Catal. 1979. V. 5. N 1. P. 109—115.
610. *Schutten J. H., Hastenberg C. H., Piet P., German A. L.*// Angew. Makromol. Chem. 1980. Bd. 89. S. 201—210.
611. *Kühn M., Pommerening A., Müller H. G., Mohr P.*// J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1974. V. 47. P. 69—75.
612. *Yamakita H., Hayakawa K.*// J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. N 3. P. 529—534.
613. *Shigehara K., Tsuchida E.*// ACS Polym. Prepr. 1979. V. 20. P. 1057—1058.
614. *Shigehara K., Shinohara K., Sato Y., Tsuchida E.*// Macromolecules. 1981. V. 14. N 3. P. 1153—1160.
615. *Taoda H., Hayakawa K., Kawase K. e.a.*// Kobunshi Ronbunshu. 1987. V. 44. N 6. P. 437—444.

616. *Hanabusa K., Kobayashi C., Koyama T. e.a.*// Makromol. Chem. 1986. Bd. 187. N 4. S. 753—761.
617. *Fei C. P., Chan T. H.*// Synthesis. 1982. N 6. P. 467—468.
618. *Ковалевская Р. Н., Годлевская М. В.*// Высокомол. соед. 1973. Т. 15Б. № 11. С. 792—794.
619. *Howell B. A., Walles E. W.*// ACS Polym. Prepr. 1986. V. 27. N 1. P. 460—461.
620. *Streun K. H., Piet P., German A. L.*// Europ. Polym. J. 1987. V. 23. N 12. P. 941—946.
621. *van Welzen J., van Herk A. M., German A. L.*// Makromol. Chem. 1987. Bd. 188. S. 1923—1932.
622. *Hassanein M., Ford W. T.*// Macromolecules. 1988. V. 21. N 2. P. 525—526.
623. *Kutal C.*// Adv. Chem. Ser. 1978. V. 168. P. 158—173.
624. *Kurimura Y., Yokota H., Shigehara K., Tsuchida E.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. N 1. P. 55—58.
625. *Manecke G., Wille R.*// Makromol. Chem. 1970. Bd. 133. S. 61—82.
626. *Fuhrhop J.-H., Besecke S., Vogt W., Ernst J., Subramanian J.*// Ibid. 1977. Bd. 178. N 6. S. 1621—1631.
627. *Clear J. M., Kelly J. M., O'Konnel C. M., Vos J. G.*// J. Chem. Res. 1981. Part S. P. 260—261. Part M. P. 3039—3066.
628. *Kamachi M., Cheng X. S., Nozakura S.*// Tokyo Seminar on Macromolecule-Metal Complexes. Preprints. 1987. P. 41—42.
629. *Загний В. В., Сыромятников В. Г., Синявский В. Г.*// Вестн. Киев. ун-та. Химия. 1987. Т. 28. С. 37—41.
630. *Teyssie P., Smets G.*// Makromol. Chem. 1958. Bd. 26. S. 245—251.
631. *Abruna H. D., Denisevich P., Umana M. e.a.*// J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. N 1. P. 1—5.
632. *Calvert J. M., Schmehl R. H., Sullivan B. P. e.a.*// Inorg. Chem. 1983. V. 22. N 15. P. 2151—2162.
633. *Powers M. J., Galahan R. W., Salmon D. J., Meyer T. J.*// Ibid. 1976. V. 15. N 4. P. 894—900.
634. *Ellis C. D., Margerum L. D., Murray R. W., Meyer T. J.*// Ibid. 1983. V. 22. N 6. P. 1283—1291.
635. *Clear J. M., Kelly J. M., Vos J. G.*// Makromol. Chem. 1983. Bd. 184. N 4. S. 613—625.
636. *Kelly J. M., Long C., O'Connell C. M., Vos J. G., Tinnemans A. H. A.*// Inorg. Chem. 1983. V. 22. N 10. P. 2818—2824.
637. *Ennis P., Kelly J. M., O'Connell C. M.*// J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. N 11. P. 2485—2491.
638. *Ennis P. M., Kelly J. M.*// J. Phys. Chem. 1989. V. 93. N 15. P. 5735—5740.
639. *Denisevich P., Abruna H. D., Leidner C. R. e.a.*// Inorg. Chem. 1982. V. 21. N 6. P. 2153—2161.
640. *Meyer T. J., Sullivan B. P., Caspor J. V.*// Ibid. 1987. V. 26. N 25. P. 4145—4147.
641. *Potts K. T., Usifer D. A., Guadalupe A., Abruna H. D.*// J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. N 13. P. 3961—3967.
642. *Elliott C. M., Redepenning J. G., Balk E. M.*// J. Electroanal. Chem. 1986. V. 213. N 1. P. 203—215; J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 26. P. 8302—8304.
643. *Elliott C. M., Redepenning J. G.*// J. Electroanal. Chem. 1984. V. 181. N 1. P. 137—142; 1986. V. 197. N 1. P. 219—232.
644. *Elliott C. M., Hershenhart E. J., Finke R. G., Smith B. L.*// J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. N 18. P. 5558—5563.
645. *Elliott C. M., Schmittle S. J.*// Tokyo Seminar on Macromolecule-Metal Complexes. Preprints. 1987. P. 22—23.
646. *Okamoto Y., Wang S. S., Zhu K. J. e.a.*// Metal-containing Polymer Systems / J. E. Sheats, C. E. Jr. Carraher, C. U. Jr. Pittman. N. Y.: Plenum Press, 1985. P. 425—437.
647. *Fujii Y., Kikuchi K., Matsutani K. e.a.*// Chem. Lett. 1984. N 9. P. 1487—1490.
648. *Tomono T., Honda K., Tsuchida E.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. N 6. P. 1243—1255.
649. *Nishide H., Shinohara K., Tsuchida E.*// Ibid. 1981. V. 19. N 4. P. 1109—1117.

650. *Kokufuta E., Watanabe H., Nakamura I.*// Polym. Bull. 1981. V. 4. N 2. P. 603—610.
651. *Nishide H., Kato M., Tsuchida E.*// Europ. Polym. J. 1981. V. 17. N 2. P. 579—584.
652. *Соловьева А. Б., Самохвалова А. И., Лебедева Т. С. и др.*// Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1383—1386.
653. *Потапов Г. П., Алиева М. И.*// Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 9. С. 1122—1125.
654. *Itoh H., Kondo S., Masuda E. e.a.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986. Bd. 7. N 9. S. 585—589.
655. *Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н.*// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 45—49.
656. *Savostjanov V. S., Pomogailo A. D., Kritskaya D. A., Ponomarev A. N.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 1989. V. 27. N 6. P. 1935—1956.
657. *Уфлянд И. Е., Кокорева И. В., Савостьянов В. С., Шейнкер В. Н.*// Тез. докл. Всес. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 236.
658. *Uflyand I. E., Ilchenko I. A., Sheinker V. N., Bulatov A. V.*// React. Polym. 1991. V. 14. N 1. P. 41—47.
659. *Uflyand I. E., Pomogailo A. D.*// Non-traditional methods of polymer synthesis: Int. school-seminar for young scientists. Alma-Ata, 1990. P. 160—161.
660. *Шелих А. Ф., Тихомиров Б. И., Хлопотова И. А.*// Высокомол. соед. 1975. Т. 17Б. № 1. С. 16—17.
661. *Spirstos M., Airinei A., Rusu G. I., Voiculescu N.*// IUPAC Macro'83. Bucharest. 1983. Abstr. Sect. 1. P. 524—527.
662. *Sasaki T., Matsunaga A.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. N 10. P. 2440—2442.
663. *Newkome G. R., Yoneda A.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. Bd. 6. N 2. S. 77—84.
664. *Березин Б. Д., Ломова Т. Н.*// Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 5. С. 3—17.
665. *von Maltzan B.*// Liebigs Ann. Chem. 1978. N 1. S. 238—249. 1980. N 4. S. 1082—1093.
666. *Anton J. A., Kwong J., Loach P. A.*// J. Heterocyclic Chem. 1976. V. 13. N 3. P. 717—725.
667. *Naoki H., Toshifumi H., Kunio H.*// Polym. J. 1979: V. 11. N 1. P. 139—143.
668. *Terada E.-I., Nishikawa H., Cho J., Tsuchida E.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. N 3. P. 807—813.
669. *Kurimura Y., Tsuchida E., Kaneko M.*// Ibid. 1971. V. 9. N 10. P. 3511—3520.
670. *Tsuchida E., Karino Y., Nishide H., Kurimura Y.*// Makromol. Chem. 1974. Bd. 175. N 1. S. 161—169.
671. *Kurimura Y., Wakayama K., Nishikawa H., Tsuchida E.*// Ibid. 1979. Bd. 180. S. 339—344.
672. *Biedermann H., Wickmann R.*// Z. Naturforsch. 1972. Bd. 27. N 6. S. 1332—1334; 1973. Bd. 28. N 1. S. 182—187.
673. *Bedetti R., Carunchio V., Cernia E.*// J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1975. V. 13. N 6. P. 329—332.
674. *Tsuchida E., Shigehara K., Kurimura Y.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. N 10. P. 2207—2216.
675. *Simidzu T., Izaki K., Akai Y., Iyoda T.*// Polym. J. 1981. V. 13. N 9. P. 889—895.
676. *Tsuchida E., Honda K.*// Ibid. 1975. V. 7. N 4. P. 498—506.
677. *Tsuchida E., Nishide H.*// Prepr. Short Commun. Int. Symp. on Macromol. Mainz, 1979. V. 1. P. 511.
678. *Савицкий А. В., Желтухин Н. К., Флейдерман Л. И.*// Координац. химия. 1978. Т. 4. № 4. С. 591—595.
679. *Tsuchida E., Honda K., Sato H.*// Biopolymers. 1974. V. 13. N 10. P. 2147—2159.
680. *Tsuchida E., Honda K., Hata S., Suwa H., Kohn K.*// Chem. Lett. 1975. N 3. P. 761—765.

681. *Tsuchida E., Shigehara K., Miyamato K.//* J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. N 3. P. 911—919.
682. *Enmaji K.//* J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1986. N 9. P. 1216—1219.
683. *Zwart J., van der Weide H. C., Broker N. e.a.//* J. Mol. Catal. 1977. V. 3. N 1. P. 151—159.
684. *Shirai H., Higaki S., Hanabusa K., Hojo N.//* J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. N 3. P. 157—162.
685. *Brouwer M. M., Piet P., German A. L.//* Polym. Commun. 1983. V. 24. N 2. P. 216—220.
686. *Schutten J. H., Piet P., German A. L.//* Makromol. Chem. 1979. Bd. 180. N 10. S. 2341—2350.
687. *Nishikawa H., Terada E.-I., Tsuchida E., Kurimura Y.//* J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. N 11. P. 2453—2462.
688. *Nishinaga A., Tomita H.//* J. Mol. Catal. 1980. V. 7. N 1. P. 179—186.
689. *Aliwi S. M., Bamford C. H.//* Polymer. 1977. V. 18. N 4. P. 375—380, 381—384.
690. *Ikeda S., Harimoto T.//* J. Organometal. Chem. 1973. V. 60. N 2. P. C 67—C 69.
691. *Simionescu C., Oprea C. V., Neguleanu C.//* Makromol. Chem. 1973. Bd. 163. S. 75—88.
692. *Simionescu C., Vasiliu-Oprea C. V., Neguleanu C.//* Makromol. Chem. 1980. Bd. 181. N 8. S. 1579—1590.
693. *Simionescu C., Oprea C. V., Neguleanu C.//* Angew. Makromol. Chem. 1975. Bd. 44. S. 17—30; 1983. Bd. 115. S. 1—11.
694. *Uflyand I. E., Kuzharov A. S., Gorbunova M. O. e.a.//* React. Polym. 1990, V. 13. N 1. P. 145—151.
695. *Uflyand I. E., Pomogailo A. D., Golubeva N. D., Sheinker V. N.//* Proc. XVII Europ. Congr. Molecul. Spectroscopy. Madrid, Spain, 1985. P.P—152.
696. *Finocchiaro P., Libertini E., Recca A. e.a.//* Polym. Commun. 1984. V. 25. N 9. P. 275—277.
697. *Sharma P., Vigee G. S.//* Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 90. N 1. P. 73—76.
698. *Koyama T., Kurose A., Masuda E. e.a.//* Makromol. Chem. 1986. Bd. 187. N 4. S. 763—769.
699. *Уфлянд И. Е., Помогайло А. Д., Голубева Н. Д., Стариков А. Г.//* Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 885—889.
700. *Ramaraj R., Kira A., Kaneko M.//* J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1987. V. 83. N 7. P. 1539—1551; 1986. V. 82. N 12. P. 3515—3521.
701. *Кан Р., Дермер О.* Введение в химическую номенклатуру: Пер. с англ./ Под ред. В. М. Потапова и Р. А. Лидина. М.: Химия, 1983. 224 с.
702. *Kim S. J., Takizawa T.//* Makromol. Chem. 1975. Bd. 176. N 4. S. 891—903; 1217—1231.
703. *Marinski J. A.//* Coord. Chem. Rev. 1976. V. 19. N 1. P. 125—171.
704. *Slota D., Marinsky J. A.//* ACS Polym. Prepr. 1978. V. 19. N 2. P. 250—254.
705. *Varon A., Rieman W.//* J. Phys. Chem. 1964. V. 68. N 10. P. 2716—2722.
706. *Wong K., Smid J.//* J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 20. P. 5637--5641.
707. *Iwabuchi S., Nakahira T., Fukushima Y. e.a.//* J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. N 3. P. 785—793.
708. *Arai K., Ogiwara Y.//* Ibid. 1986. V. 24. N 9. P. 2027—2035.
708a. *Уфлянд И. Е., Вайнштейн Э. Ф., Помогайло А. Д.//* Ж. общей химии (в печати).
709. *Barbucci R., Campbell M. J. M., Casolaro M. e.a.//* J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. N 11. P. 2325—2330.
710. *Takenchi A., Yamada S.//* Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. N 10.
711. *Takenchi A., Yamada S.//* Inorg. Chim. Acta. 1974. V. 8. N 2. P. 225—227.
712. *Кокорин А. И., Колот В. Н., Кудрявцев Г. В. и др.//* Высокомол. соед. 1980. Т. 22Б. № 5. С. 338—343.
713. *Большов А. А., Помогайло А. Д., Леонов И. Д.//* Комплексная переработка мангышлакской нефти. Алма-Ата: Наука, 1972. Т. 4. С. 110—126.
714. *Casolaro M., Nocentini M., Reginato G.//* Polym. Commun. 1986. V. 27. N 1. P. 14—16.
715. *Gergely A., Nagypal I.//* J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. N 11. P. 1104—1108.

716. *Ландау Л. Д., Лившиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1965. 561 с.
717. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
718. *Winston A., McLaughlin G. R.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. N 9. P. 2155—2165.
719. *Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М.* Спиновый обмен. Новосибирск: Наука, 1977. 320 с.
720. *Кабанов Н М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б.*// Высокомол. соед. 1979. Т. 21А. № 1. С. 209—217.
721. *Palumbo M., Cosani A., Terbojevich M., Bacchion G.*// Biopolymers. 1976. V. 15. N 11. P. 2241—2253.
722. *Tsuchida E., Honda K., Hasegawa E.*// Biochem. Biophys. Acta. 1975. V. 393. N 2. P. 483—488.
723. *Branca M., Nartini M. E., Pispisa B.*// Biopolymers. 1976. V. 15. N 9. P. 2219—2224.
724. *Chong-Su Cho, Shung-Woo Kang, Jong-Woo Lim*// Polym. Bull. 1987. V. 18. N 3. P. 447—451.
725. *Rosthauser J. W., Winston A.*// Macromolecules. 1981. V. 14. N 2. P. 538—543.
726. *Graessley W. W.*// Adv. Polym. Sci. 1974. V. 16. P. 1—62.
727. *Menjivar J. A.*// Structure and Properties of Ionomers / M. Pineri, A. Eisenberg. Dordrecht: Reidel Co., 1987. P. 209—226.
728. *Tanaka T., Swislow G., Ohmine I.*//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. N 1. P. 23—29; N 8. P. 1556—1559.
729. *Яцимирский К. Б.* Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1975. 144 с.
730. *Хьюз М.* Неорганическая химия биологических процессов: Пер. с англ./ Под ред. М. Е. Вольпина. М.: Мир, 1983. 416 с.
731. *Gunesin B., Hamed G. R., Schulz D. N. e.a.*// Proc. XXVIII Macromol. Symp. Amherst (Mass.), 1982. Sect. 1. P. 876.
732. *Braun U., Kuchen W.*// Chem.-Ztg. 1984. Bd. 107. N 7/8. S. 255—257.
733. *Donaruma L. G., Kitoh S., Walsworth G. e.a.*// ACS Polym. Prepr. 1981. V. 22. N 1. P. 149—150.
734. *Desai T., Suthar B.*// Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem. 1986. V. 16. N 5. P. 675—685.
735. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. Пер. с англ./ Под ред. А. Ю. Цивадзе. М.: Мир., 1987. Т. I. 493 с. Т. 2. 445 с.
736. *Hoek P. J., Reedijk J.*// J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. N 2. P. 401—410.
737. *Болдырев А. Г., Гаврюченкова Л. П., Кувшинский Е. В.*// Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970. С. 149—154.
738. *Kalalova E., Radova Z., Ulbert K. e.a.*// Europ. Polym. J. 1977. V. 13. N 2. P. 299—303.
739. *Elsabee M. Z., Mattar S. M., Habashy G. M.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. N 7. P. 1773—1781.
740. *Reinhold M.*// Int. Lab. 1982. N 1. P. 80—87.
741. *Naaktgeboren A. A., Nolte R. J. M., Dreuth W.*// J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. N 11. P. 3350—3356.
742. *Reed J., Eisenberger P., Teo B. K., Kincaid B. M.*// Ibid. 1977. V. 99. N 23. P. 5217—5222.
743. *Nozawa T., Hatano M.*// Makromol. Chem. 1971. Bd. 141. S. 21—30.
744. *Uflyand I. E., Sheinker V. N., Bulatov A. V., Pomogailo A. D.*// J. Mol. Catal. 1989. V. 55. N 1—3. P. 391—395.
745. *Maruca R., Sunder B. J., Wightman J. P.*// J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. N 12. P. 4827—4834.
746. *Reich L.*// J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. N 3. P. 813—820.
747. *Krishnamurthy M., Hambright W. P., Morris K. B. e.a.*//J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 31. N 3. P. 873—881.
748. *Patil D. R., Smith D. J.*// J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. N 4. P. 949—953.
749. *Калалова Э., Яндова Л., Штокрова Ш.*// Ж. неорг. химии. 1985. Т. 30. № 6. С. 1479—1482.

750. *Кокорин А. И., Беренцвейг В. В., Копылова В. Д., Фрумкина Е. Л.*// Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 181—187.
751. *Svec F., Kalal J., Kalalova E., Marek M.*// Angew. Makromol. Chem. 1980. Bd. 87. S. 95—117.
752. *Hanabusa K., Higashi J., Koyama T. e.a.*// Makromol. Chem. 1989. Bd. 190. N 1. S. 1—8.
753. *Uflyand I. E., Kokoreva I. V., Starikov A. G. e.a.*// React. Polym. 1989. V. 11. N 3. P. 221—226.
754. *Zhang K., Neckers D. C.*// Ibid. 1988. V. 9. N 2. P. 249—256.
755. *Barbucci R., Barone V., Oliva L. e.a.*// Polym. Amines and Ammonium Salts / E. J. Goethals. N. Y.: Pergamon Press. 1980. P. 263—269.
756. *Barbucci R., Ferruti P.*// Polymer. 1979. V. 20. N 9. P. 1061—1062.
757. *Barbucci R., Casolaro M., Ferruti P., Barone V.*// Ibid. 1982. V. 23. N 1. P. 148—151.
758. *Ferruti P., Danzo N., Oliva L. e.a.*// J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 3. P. 539—542.
759. *Barbucci R., Casolaro M., Danzo N.. e.a.*// Gazz. Chim. Ital. 1982. V. 112. P. 105—113.
760. *Ferruti P., Oliva L., Barbucci R., Tanzi M. C.*// Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 41. N 1. P. 25—32.
761 *Ferruti P., Marchisio M. A., Barbucci R.*//Polymer. 1985. V. 26. N 8. P. 1336—1342.
762. *Barbucci R., Casolaro M., Barone V. e.a.*// Macromolecules. 1983. V. 16. N 7. P. 1159—1164.
763. *Kim T. H., Rase N. F.*// Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1976. V. 15. N 4. P. 249—254.
764. *Sanger A. R.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. N 21. P. 893—894; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. N 2. P. 120—129.
765. *Pittman C. U. Jr., Lin C. C.*// J. Org. Chem. 1973. V. 43. N 12. P. 4928—4933.
766. *Sanner R. D., Austin R. G., Wrighton M. S. e.a.*// Adv. Chem. Ser. 1980. V. 184. P. 13—26.
767. *Stille J. K.*// J. Macromol. Sci. 1984. V. 21 A. N 13—14. P. 1689—1693.
768. *Poulin J.-C., Dumont W., Dang T.-P., Kagan H. B.*// Compt. Rend. Acad. Sci. C. 1973. V. 277. N 1. P. 41—43.
769. *Achiwa K.*// Heterocycles. 1978. V. 9. P. 1539—1544; Chem. Lett. 1978. N 4. P. 905—909.
770. *Horng Chin Yeh, Eichinger B. E., Andersen N. H.*// ACS Polym. Prepr. 1981. V. 22. N 2. P. 184—185.
771. *Manecke G., Graudenz E.*// Makromol. Chem. 1973. Bd. 170. S. 51—74.
772. *Lowry R. N., Fay R. C.*// Inorg. Chem. 1967. V. 6. N 5. P. 1512—1515.
773. *Hatano M., Nozawa T., Yamamoto T., Kambara M.*// Makromol. Chem. 1968. Bd. 115. S. 1—9.
774. *Desaraju P., Winston A.*// J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1985. V. 23. N 2. P. 73—77.
775. *Yamada M., Takagi M., Ueno K.*// J. Coord. Chem. 1980. V. 10. N 2. P. 257—262.
776. *Cherberek S. Jr., Martell A. E.*// J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. N 17. P. 5052—5055.
777. *Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Мухитдинова Б. А.*// Высокомол. соед. 1984. Т. 26 А. № 8. С. 1577—1583.
778. *Балакин В. М., Теслер А. Г., Таланкин В. С.*// Там же. 1984. Т. 26 Б. № 5. С. 384—387.
779. *Teyssie P., Charette J. J.*// Spectrochim. Acta. 1963. V. 19. P. 1407—1423.
780. *Patel M. N., Patel V. J.*// Synth. React. Inorg. Metal-org-Chem. 1989. V. 19. N 2. P. 137—155.
781. *Wille F., Schwab W.*// Monatsh. Chem. 1977. Bd. 108. S. 929—943.
782. *Уткелов Б. А., Ергожин Е. Е., Рафиков С. Р.*// Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 6. С. 1413—1416.
783. *Ергожин Е. Е., Нурахметов К. Н., Рафиков С. Р., Уткелов Б. А.*// Там же. 1989. Т. 305. № 6. С. 1382—1385.

784. *Ergozhin E. E., Utkelov B. A.*// Makromol. Chem. Makromol. Symp. 1989. V. 26. P. 233—247.
785. *Кокорин А. И., Колот В. Н., Хайруллин И. И.*// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 59—60.
786. *Chen W., Ma G., Lo Z., Cao M.*// J. Macromol. Sci. 1987. V. 24 A. N 3—4. P. 243—252.
787. *Egawa H., Harada H., Nonaka T.*// J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1980. N 11. P. 1767—1772.
788. *Deratani A., Sebille B.*// Makromol. Chem. 1981. Bd. 182. S. 1875—1888.
789. *Deratani A., Sebille B., Hommel H., Legrand A. P.*// React. Polym. 1983. V. 1. N 4. P. 261—266.
790. *Deratani A., Sebille B., Picard G.*//Conv. Ital. Sci. Macromol. [Alti]. 1983. V. 2. P. 129—133.
791. *Donaruma L. G., Kitoh S., Walsworth G. e.a.*// Macromolecules. 1979. V. 12. N 3. P. 435—438.
792. *Hofmann B., Lieser K. H.*// Angew. Makromol. Chem. 1986. Bd. 142. S. 137—145.
793. *Ергожин Е. Е., Сейлханов Т. М. Уткелов Б. А.*// Высокомол. соед. 1985. Т. 27 Б. № 8. С. 571—574.
794. *Briggs D. Kendall C. R.*// Polymer. 1979. V. 20. N 9. P. 1053—1054.
795. *Zhang K., Kumar C. S., Neckers D. C.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. N 5. P. 1293—1305.
796. *Dietrich B., Hosseini M. W., Lehn J. M., Sessions R. B.*// J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. N 5. P. 1282—1283.
797. *Adam K. R., Lindov L. F., Smith R. J.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. N 18. P. 812—813.
798. *King R. B., Hanes R. M.*// J. Org. Chem. 1979. V. 44. N 7. P. 1092—1094.
799. *Muller R., Wohrle D.*// Makromol. Chem. 1976. Bd. 179. S. 2161—2167.
800. *Зезин А. Б., Кабанов В. А.*// Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447—1483.
801. *Бектуров Е. А., Бимендина Л. А.* Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
802. *Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б.*// Высокомол. соед. 1977. Т. 19 А. № 1. С. 118—124.
803. *Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А., Кокорин А. И.*//Там же. 1979. Т. 21А. № 8. С. 1891—1896.
804. *Subramanian R., Natarajan P.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. N 2. P. 437—451.
805. *Basosi R., Laschi F., Rossi C.*// Polym. Bull. 1981. V. 5. N 5. P 263—269.
806. *Kimura K., Inaki Y., Takemoto K.*// Makromol. Chem. 1975. Bd. 176. N 8. S. 2241—2249.
807. *Thoma R. J., Hung T. Q., Nyilas E., Philipps R. E.*// Polym. Mater. Sci. and Eng. Proc. ACS Div.: Fall Meet. Chicago (Ill), 1985. V. 53. P. 11—15.
808. *Pittman C. U. Jr., Kawabata Y., Liang Y. E.*// Abstr. Pap. 179th ACS Nat. Meet. Houston. Washington. 1980. P. 115.
809. *Saegusa T., Kobayashi S., Jamada A.*// J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. N 9. P. 2481—2488.
810. *Мустафаев М. И., Кабанов В. А.*//Высокомол. соед. 1981. Т. 23А. № 2. С. 271—275.
811. *Коршак В. В., Штильман М. И.* Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М.: Наука, 1984. 262 с.
812. *Falb R. D.*// Enzyme engineering / Ed. E. K. Pye, L. B. Wingard. N. Y.: Plenum Press, 1974. V. 2. P. 67—76.
813. *Skura B. J., Nakai S.*// J. Food Sci. 1980. V. 45. N 2. P. 582—587.
813a. *Sherys A. Y., Gurov A. N., Tolstoguzov V. B.*// Carbohydr. Polym. 1989. V. 10. N 2. P. 87—102.
814. *Lieser K. H.*// Pure and Appl. Chem. 1979. V. 51. N 7. P. 1503—1517.
814a. *Толмачев В. Н., Дубына А. М., Добриян М. А. и др.*//Тез. докл. XII Всесоюзн. Чугаевск. совещ. по химии компл. соед. М.: Наука, 1978. С. 394.
815. *Muralidharan S., Freiser H.*// J. Mol. Catal. 1989. V. 50. N 2. P. 181—193.
816. *Conway M. W., Almond S. W., Briscoe J. E., Harris L. E.*// J. Petrol. Technol. 1983. N 2. P. 315—321.

817. *Harada A., Shimada M., Takahashi S.*// Chem. Lett. 1989. N 2. P. 275—276.
817a. *Eshima K., Matsushita Y., Hasegawa E., Nishide H., Tsuchida E.*// *Ibid.* 1989. N 3. P. 381—384.
818. *Ogawa F., Muraki E., Tsuchiya K. e.a.*// Cell. Chem. and Technol. 1977. V. 11. N 2. P. 421—427.
819. *Ogawa K., Oka K., Hirano S.*// Chitin, chitosan and related enzymes: Proc. Joint US-Japan Seminar on Advances in Chitin, chitosan and related enzymes. Delaware, 1984. Ed. J. P. Zikakis N. Y.: Academic Press, 1984. P. 327—345.
820. *Muzzarelli R. A. A., Tanfani F.*// Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. N 11. P. 2141—2150.
821. *Nishi N., Maekita Y., Nichimura S. e.a.*// Int. J. Biol. Macromol. 1987. V. 9. N 4. P. 109—114.
822. *Hirano S., Yamaguchi R., Matsuda N. e.a.*// Agric. Biol. Chem. 1977. V. 41. P. 1547—1548.
823. *Kawai M., Hayakawa T., Hojo N.*//J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc. 1971. V. 92. N 7. P. 617—620.
824. *Hojo N., Fukatsu K., Hayakawa T., Kondo Y.*// Ibid. 1969. V. 90. N 4. P. 827—833.
825. *Levitzki A., Pecht I., Berger A.*// J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 19. P. 6844—6849.
826. *Garnier A., Tosi L.*// Biopolymers. 1975. V. 14. N 11. P. 2247—2262.
827. Metal ions in biological systems. V. 9./ Ed. H. Sigel. N. Y.: Marcel Dekker, 1979.
828. *Palumbo M., Cosani A., Terbojevich M., Peggion E.*// J. Amer Chem. Soc. 1977. V. 99. N 3. P. 939—941.
829. *Inoue S., Yamaoka K., Miura M.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. N 7. P. 1314—1318.
830. *Koide M., Tsuchida E., Kurimura Y.*// Makromol. Chem. 1981. Bd. 182. N 2. S. 359—365.
831. *Imai N., Marinsky J. A.*// Macromolecules. 1980. V. 13. N 2. P. 275—280.
832. *Methenitis C., Morcellet-Sauvage J., Morcellet M.*// Polym. Bull. 1984. V. 12. N 2. P. 133—139, 141—147.
833. *Morcellet-Sauvage J., Morcellet M., Loucheux C.*// Macromolecules. 1983. V. 16. N 10. P. 1564—1570.
834. *Noji S., Yamaoka K.*// Ibid. 1979. V. 12. N 6. P. 1110—1117.
835. *Fenyo J. S., Beaumais J., Selegny E.*// J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1973. V. 70. N 2. P. 299—308.
836. *Mandell M., Leyte J. C.*// J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. N 6. P. 2883—2899.
837. *Lekchiri A., Morcellet J., Morcellet M.*// Macromolecules. 1987. V. 20. N 1. P. 49—53.
838. *Methenitis C., Morcellet J., Morcellet M.*// Eur. Polym. J. 1987. V. 23. N 4. P. 287—294.
839. *Young C. M., Greenaway F. T.*// Macromolecules. 1986. V. 19. N 2. P. 484—486.
839a. *Lekchiri A., Methenitis C., Morcellet J., Morcellet M.*//Polym. Bull. 1987. V. 17. N 1. P. 119—125.
840. *Hiraoki T., Kadoya S., Yamane M., Hikichi K.*// Tokyo Seminar on Macromolecule-metal Complexes. Preprints. 1987. P. 31—32.
841. *Nakai M., Yonoyama M., Hatano M.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. N 3. P. 874.
842. Metal ions in biological systems. V. 5./ Ed. H. Sigel. N. Y.: Marcel Dekker, 1975.
843. *Kurotu A., Maeda A.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54. N 4. P. 1345—1351.
844. *Mochizuki E., Inaki Y., Takemoto K.*// J. Macromol. Sci. 1987. V. A24. N 3—4. P. 353—356.
845. *Barteri M., Pispisa B., Primiceri M. V.*// Biopolymers. 1979. V. 18. N 12. P. 3115—3119.
846. *Pispisa B., Palleschi A., Paradossi G.*// J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 8. P. 1546—1553.
847. *Barteri M., Branca M., Pispisa B.*// Biopolymers. 1974. V. 13. N 10. P. 2161—2167.
847a. *Wilkins P. C., Wilkins R. G.*// Coord. Chem. Rev. 1987. V. 79. N 3. P. 195—214.

848. *Latour Jean-Marc* // Bull. Soc. chim. France. 1988. N 3. P. 508—523.
849. *Farver O., Pecht I.*// Coord. Chem. Rev. 1989. V. 94. P. 17—45.
850. *Colman P. M., Freeman H. C., Guss J. M. e.a.*// Nature. 1978. V. 272. P. 319—323.
851. *Richardson H. W., Thomas K. A., Richardson D. C.*// Biochem. Biophys. Res. Commun. 1975. V. 63. N 3. P. 986—989.
852. *Matthews B. W., Jansonkus I. N., Colman R. M. e.a.*// Nature New Biol. 1972. V. 238. P. 37—41.
853. *Lipscomb W. N.*// Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1969. V. 1. P. 28—32.
854. *Williams R. J. P.*// Coord. Chem. Rev. 1987. V. 79. P. 175—193.
855. *Бреслоу Б.*// Неорганическая биохимия / Под ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978. Т. I. С. 274—299.
856. *Friedberg F.*// FEBS Lett. 1975. V. 59. N 1. P. 140—148.
857. *Bagshow C. R.*// Biochemistry. 1977. V. 16. N 1. P. 59—72.
858. *Bajaj S. P., Butkowski R. J., Mann K. G.*// J. Biol. Chem. 1975. V. 250. N 10. P. 2150—2167.
859. *Arora J. P. S., Singh S. P.*// Egypt. J. Chem. 1985. V. 28. N 6. P. 485—489.
860. *Henriksen R. A., Jackson C. M.*// Arch. Biochem. Biophys. 1975. V. 170. N 1. P. 149—158.
861. *Bajaj S. P., Nowak T., Castellino F. J.*// J. Biol. Chem. 1976. V. 251. N 24. P. 6294—6298.
862. *Marguerie G., Chagniel G., Susollon M.*// Biochim. Biophys. Acta. 1977. V. 490. N 1. P. 94—101.
863. *Rigo A., Terenzini M., Viglio P. e.a.*// Biochemistry. 1977. V. 16. N 1. P. 27—30, 31—38.
864. *Braibanti A., Fisicaro E., Monguidi M. C., Dallavalle F.*// Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 138 (B 21). N 1. P. 17—24.
865. *Klee C. B.*// Biochemistry. 1977. V. 16. N 5. P. 1017—1021.
866. *Marizotto A.*// Chem.-Biol. Interactions. 1976. V. 14. N 2. P. 383—391.
867. *Katz H., Robertson L. C.*// Bioinorg. Chem. 1976. V. 6. N 1. P. 143—150.
868. *Rao A., Rao M.*// J. Agric. Food Chem. 1976. V. 24. N 2. P. 487—489, 490—495.
869. *Levine H., Hollis D. P.*// Arch. Biochem. Biophys. 1975. V. 169. N 1. P. 140—148.
870. *Cannon J. C., Chasteen N. D.*// Biochemistry. 1975. V. 14. P. 4573—4582.
871. *Rosenberg C., Root C. A., Bernstain P. K., Gray H. B.*// J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 9. P. 2012—2017.
872. *Zimmer C.*// Z. Chem. 1971. Bd. 11. S. 441—452.
873. *Daune M.*// Metal ions in biological systems V. 3./ Ed. H. Sigel. N. Y.: Marcel Dekker, 1974. P. 1.
874. *Крисс Е. Е., Яцимирский К. Б.*// Успехи химии. 1966. Т. 35. № 2. С. 349—372.
875. *Zimmer C., Luck G., Fritzche M., Triebel H.*// Biopolymers. 1971. V. 19. N 2. P. 441—452.
876. *Eichhorn G. Z., Schin Y.*// J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. N 22. P. 7328—7333.
877. *Давыдова С. Л.*// Ионы металлов в биологических системах / Под ред. Х. Зигеля. М.: Мир, 1982. С. 147—165.
878. *Zimmer C., Luck G., Triebel H.*// Biopolymers. 1974. V. 13. N 2. P. 425—433.
879. *Ropars C., Viory R.*// J. Chem. Phys. 1965. N 2. P. 408—415.
880. *Bryan S. E., Frieden E.*// Biochemistry. 1967. V. 6. N 10. P. 2728—2732.
881. *Srivastava V. K.*// Indian J. Biochem. 1969. V. 6. N 1. P. 93—99.
882. *Bach D., Niller I. R.*// Biopolymers. 1967. V. 5. N 1. P. 161—171.
883. *Hiai S.*// J. Mol. Biol. 1965. V. 11. N 3. P. 672—677.
884. *Shulman R. G., Sternlicht H., Wyluda B. J.*// J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 10. P. 3116—3121.
885. *Eisinger J., Shulman R. G., Szymanski N. M.*// Ibid. 1972. V. 46. N 9. P. 1721—1725.
886. *Perlgut L. E., Amemiya K.*// Arch. Biochem. Biophys. 1969. V. 132. N 2. P. 370—375.
887. *Yamane T., Davidson N.*// J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. N 10. P. 2599—2605.
888. *Katz S.*// Biochim. Biophys. Acta. 1963. V. 68. N 1. P. 240—249.
889. *Simons R. B.*// J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. N 11. P. 2059—2066.

890. *Clement K., Sturm J., Daune M.*// Biopolymers. 1973. V. 12. N 2. P. 405—411.
891. *Бернадюк С. З., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.*// Координац. химия. 1979. Т. 5. № 12. С. 1834—1837.
892. *Филиппов А. П., Карпенко Г. А.*// Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наукова думка, 1984. Вып. 12. С. 40—46.
893. *Карпенко Г. А., Филиппов А. П., Зятковский В. М.*// Там же. С. 46—50.
894. *Карпенко Г. А., Филиппов А. П., Яцимирский К. Б.*// Теор. экспер. химия. 1979. Т. 15. № 5. С. 564—567.
895. *Скопенко В. В., Лишко Т. П., Сухан Т. А. и др.*// Ж. неорг. химии. 1981. Т. 26. № 9. С. 2477—2482.
896. *Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.*// Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наукова думка, 1984. Вып. 12. С. 33—39.
897. *Ташкова К., Андреев А.*// Координац. химия. 1985. Т. 11. № 5. С. 650—654.
897а. *Miki S., Maruyama T., Ohno T., Tohma T., Toyama Shin-ichi, Yoshida Zen-ichi*// Chem. Lett. 1988. N 5. P. 861—864.
898. *Молотовщикова М. Б., Титов В. А., Седова А. Г. и др.*// Применение оптич. спектроскопии в адсорбции и катализе: Тез. докл. 10 Всес. семин. Л., 1988. С. 19.
898а. *Басюк В. А., Лампека Я. Д., Яцимирский К. Б. и др.*// Ж. общей химии. 1988. Т. 58. № 12. С. 2694—2698.
899. *Tatsumi T., Nakamura M., Tominaga H.*// Chem. Lett. 1989. N 3. P. 419—420.
899а. *Колотуша Т. П., Белякова Л. А., Тертых В. А.*// Применение оптич. спектроскопии в адсорбцин и катализе: Тез. докл. 10 Всес. семинара. Л.: 1988. С. 43.
900. *Miki S., Asako Y., Morimoto M. e.a.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. N 3. P. 973—981.
901. *Allcock H. R., Greigger P., Gardner J. E., Schmutz J. C.*// J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. N 3. p. 606—611.
901а. *Allcock H. R., Neeman T. K., Boso B.*// Inorg. Chem. 1985. V. 24. N 17. P. 2656—2662.
902. *Броттер М. А., Бейлин В. В., Андреева Е. Д.*// Технол. высокомол. соед. Л.: ЛТИ (Деп. ВИНИТИ № 1-ХП81, 1981).
902а. *Уфлянд И. Е., Помогайло А. Д., Аскалепов В. Н. и др.*// Координац. химия. 1986. Т. 12. № 5. С. 685—690.
903. *Аришидзе Х. И., Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Чедия Р. В.*// Сообщ. АН ГрССР. 1981. Т. 101. № 3. С. 589—592.
903а. *Уфлянд И. Е., Помогайло А. Д., Курбатов В. П. и др.*// Координац. химия. 1988. Т. 14. № 3. С. 378—382.
904. *Шмидт Ф. К., Миронова Л. В., Сараев В. В. и др.*// Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 3. С. 622—628.
905. *Moberg C., Rakos L.*// J. Organometal. Chem. 1987. V. 335. N 1. P. 125—131.
906. *Seymour R. B.*// Polym. News. 1989. V. 14. N 1. P. 48—49.
907. *Ениколопян Н. С., Распопов Л. Н., Помогайло А. Д. и др.*// Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 6. С. 1392—1396.
908. *Сурков Н. Ф., Давтян С. П., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С.*// Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 714—720.
909. *Помогайло А. Д., Хрисостомов Ф. А., Лисицкая А. П. и др.*// Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: Изд-во ИК СО АН СССР, 1980. Т. I. С. 151—154.
910. *Uflyand I. E., Kurbatov V. P., Pomogailo A. D.*// Transit. Met. Chem., in press.
911. *Holy N. L.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. N 1. P. 86—87; 1978. N 23. P. 1074—1075.
912. *Holy N. L., Shelton S. R.*// Tetrahedron. 1981. V. 37. N 1. P. 25—29.
913. *Holy N. L.*// ChemTech. 1980. V. 10. N 2. P. 366—363.
914. *Guyot A., Graillat C., Bartholin M.*// J. Mol. Catal. 1977. V. 3. P. 39—45.
915. *Носкова Н. Ф., Марусин Н. И.*// Тр. Ин-та орг. катализа и электрохимии АН КазССР. 1973. Т. 4. С. 48—59.
916. *He B., Wang L.*// Chin. J. Appl. Chem. 1989. V. 6. N 2. P. 52—55.
916а. *He B., Sun J., Wang L.*// Chem. J. Chin. Univ. 1988. V. 8. N 9. P. 945—950.
917. *Белый А. А., Чигладзе Л. Г., Анисимова Н. В., Жармагамбетова А. К.*//

Каталит. реакции в жидкой фазе. Тез. докл. 7 Всес. конф. Алма-Ата, 1988. Ч. I. С. 104—105.
918. *Sbrana G., Braca G., Valentini G. e.a.*// J. Mol. Catal. 1977 / 1978. V. 3. N 1—3. P. 111—124.
919. *Potapov G. P.*// React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. N 3—4. P. 281—284.
920. *Ohkubo K., Haga M., Yoshinaga K., Motozato Y.*// Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1980. V. 16. N 1. P. 155—159; 1981. V. 17. N 2. P. 215—220.
921. *Ohkubo K., Fujimori K., Yoshinaga K.*// Ibid. 1979. V. 15. N 2. P. 231—235.
922. *Matsuda T., Stille J. K.*// J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 1. P. 268—272.
923. *Меньшиков С. Ю., Коленко И. П., Харчук В. Г. и др.*// Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 3. С. 742—743.
924. *Капанчан А. Т., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А.*// Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 1. С. 115—119.
925. *Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.*// J. Mol. Catal. 1981. V. 12. N 2. P. 197—211.
926. *Gebler M.*// J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. N 11. P. 2759—2763.
926a. *Wohrle D., Bohlen H., Aringer C., Pohl D.*// Makromol. Chem. 1984. Bd. 185. N 4. S. 669—685.
927. *Скобелева В. Д., Меньшиков С. Ю., Молочников Л. С. и др.*// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 8. С. 1728—1732; Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 9. С. 2160—2164.
928. *Flinterman M., Challa G., Barbucci R., Ferruti P.*// J. Mol. Catal. 1983. V. 18. P. 149—157.
929. *Ganeshpure P. A., Satish S., Sivaram S.*// J. Mol. Catal. 1989. V. 50. N 1. P. L1—L5.
929a. *Kurusu Y., Storck W., Manecke G.*// Makromol. Chem. 1975. B. 176. S. 3185—3200.
930. *Yokoyama T., Nishizawa M., Kimura T., Suzuki T. M.*// Chem. Lett. 1983. N 11. P. 1703—1706.
931. *Pecht I., Levitzki A., Anbar M.*// J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. N 6. P. 1587—1590.
931a. *Barteri M., Pispisa B., Primiceri M. V.*// J. Inorg. Biochem. 1980. V. 12. N 1. P. 167—173.
932. *Воробьев А. В., Лукашова Е. А., Соловьева А. Б.*// Высокомол. соед. 1988. Т. 30Б. № 12, С. 903—907.
933. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*// J. Mol. Catal. 1982. V. 16. № 3. P. 363—383.
933a. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V. e.a.*// J. Organometal. Chem. 1975. V. 87. N 2. P. 189—201.
934. *He Bing-lin, Zhen Feng-ping, Sun Jun-tan e.a.*// J. Catal. 1985. V. 6. N 3. P. 296—297.
935. *Creutz C., Sutin N.*// Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. P. 2858—2864.
936. *Xiao-Huai Hou, Kaneko M., Yamada A.*// J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. N 11. P. 2749—2756.
937. *Kurimura Y., Shinozaki N., Ito F. e.a.*// Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. N 2. P. 380—383.
938. *Matsuo T., Sakamoto T., Takuma K. e.a.*// J. Phys. Chem. 1981. V. 85. N 6. P. 1277—1280.
938a. *Kaneko M., Ochiai M., Kinosita K., Yamada A.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. N 5. P. 1011—1016.
939. *Tanno T., Wohrle D., Kaneko M., Yamada A.*// Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. Bd. 84. N 5. S. 1032—1037.
939a. *Card R. J., Neckers D. C.*// J. Org. Chem. 1978. V. 43. N 12. P. 2958—2962.
940. *Allcock H. R., Allen R. W., O'Brien J. P.*// J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 12. P. 3984—3987.
941. *Ramirez R. S., Andrade J. D.*// J. Macromol. Sci. 1973. V. A7. N 5. P. 1035—1045.
942. *Winston A., Varaprasad D. V. P. R., Metterville J. J., Rosenkrantz H.*// J. Pharmacol. Exp. Ther. 1985. V. 232. N 3. P. 644—649.
943. *Winston A.*// Polym. News. 1984. V. 10. N 2. P. 6—12.

944. *Панарин Е. Ф., Копейкин В. В., Афиногенов Г. Е.*// Биоорг. химия. 1978. Т. 4. № 2. С. 375—381.
945. *Pitt C. G., Gu Z.-W., Zhu J.-H., Bao Y. T.*// Polym. Mater. Sci. and Eng.: Proc. ACS Div. Polym. Mater.: Sci. and Eng. V. 57: Spring Meet., Denver, 1987. Washington, D. C., 1987. P. 168—172.
946. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1985. Т. 1. 261 с.
947. *Shinkai S., Kamaguchi H., Manabe O.*// J. Polym. Sci.: Polym. Lett. 1988. V. 26. N 9. P. 391—396.
947a. *Vernon F., Shah T.*// React. Polym. 1983. V. 1. P. 301—309.
948. *Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д.*// Высокомол. соед. 1979. Т. 21А. № 3. С. 589—595.
949. *Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А.*// Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 6. С. 1393—1395.
950. *Nishide H., Tsuchida E.*// Makromol. Chem. 1976. Bd. 177. N 8. S. 2295—2310.
951. *Nishide H., Deguchi J., Tsuchida E.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. N 12. P. 3023—3029.
952. *Kyu Suck Choi* // Tokyo Seminar on Macromolecule-metal Complexes. Preprints. 1987. P. 83—84.
953. *Neckers D. C.*// Metal-containing polymeric systems / Eds. J. E., Sheats, C. E. Carraher Jr., C. U. Pittman Jr. N. Y.: Plenum Press, 1985. P. 385—403.
954. *Leonhardt A. Mosbach K.*// React. Polym. 1987. V. 6. N 1. P. 285—293.
955. *Jagur-Grodzinski J.*// Makromol. Chem. 1980. Bd. 181. N 12. S. 2441—2448.
956. *Hanack M.*// Chimia. 1983. Bd. 37. N 6/7. P. 238—245.
957. *Furstch T. A., Taylor L. T., Fritz T. W. e.a.*// J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. N 6. P. 1287—1293.
958. *Уфлянд И. Е., Кужаров А. С.*// Безызносность. Межвуз. научн. сб. Ростов-на-Дону, 1990. С. 132—143.
958a. *Uflyand I. E., Kokoreva I. V., Kuzharov A. S., Sheinker V. N.*// Adv. in Surface Engineering — Processes, Fundamentals and Applications in Corrosion and Wear. Sussex: Ellis Horwood Ltd., 1990. P. 326—331.
959. *Кужаров А. С., Онищук Н. Ю.* Свойства и применение металлоплакирующих смазок. М.: ЦНИИНЕФТЕХИМ, 1985. 59 с.
960. *Uflyand I. E., Kokoreva I. V., Sheinker V. N., Kuzharov A. S.*// React. Polym., in press.
961. *Уфлянд И. Е., Кокорева И. В., Шейнкер В. Н. и др.*// Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати
962. *van Krevelen D. W.*// Angew. Makromol. Chem. 1972. Bd. 22. S. 133—157.
963. *Windler S. C. H.*// Nachr. Chem. Techn. und Lab. 1984. Bd. 32. N 4. S. 392—394.
964. *Margerum L. D., Meyer T. J., Murray R. W.*// J. Electroanal. Chem. 1983. V. 194. N 1/2. P. 279—285.
965. *Ehrlich D. J., Tsao J. Y.*// J. Vac. Sci. and Technol. Ser. B. 1983. V. 1. N 4. P. 969—984.
966. *Kaneko M., Ochiai M., Yamada A.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 299—302.
966a. *Oyama N., Yamaguchi S., Kaneko M., Yamada A.*// J. Electroanal. Chem. 1982. V. 139. N 2. P. 215—219.
967. *Kaneko M., Yamada A., Oyama N., Yamaguchi S.*// Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 769—772.
967a. *Kaneko M., Yamada A., Oyama N.*// Polym. Prepr. Japan. 1982. V. 31. P. 2049—2050.
968. *Бучаченко А. Л.*//Успехи химии. 1990. Т. 59, № 4. С. 529—550.

Научное издание

Помогайло
Анатолий Дмитриевич
Уфлянд
Игорь Ефимович

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ

Редактор *Г. М. Медникова*
Художник *Е. В. Бекетов*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технический редактор *Е. И. Крумштейн*
Корректор *Л. В. Лазуткина*

ИБ № 2710

Сдано в набор 14.11.90. Подписано в печать29.05.91. Формат 60x90/16. Бумага № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,0. Усл. кр.-отт. 19,0. Уч.-изд. л. 20,61. Тираж 1200 экз. Заказ 1132. Цена 6 р. 30 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Набрано на Саратовском ордена Трудового Красного Знамени полиграфическом комбинате Министерства печати и массовой информации РСФСР. 410004, Саратов, ул. Чернышевского, 59.

Отпечатано с готовых пленок в Московской типографии № 11.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

А. Д. ПОМОГАЙЛО, И. Е. УФЛЯНД

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ

